

**Magyar**

**Kémiai Folyóirat**

**Kémiai Közlemények**

126. ÉVFOLYAM, 2020

**3**

**A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata**  
**A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei**  
Magyar Kémiai Folyóirat 126. évfolyam, 3. szám 89-120. oldal, 2020

## Útmutatás szerzőknek

A Magyar Kémiai Folyóirat fő feladata egyrészt a magyar kémiai szaknyelv folyamatos ápolása, s a kémiai tudomány fejlődéséhez, az aktuális tudományos újdonságokhoz alkalmazása, egyidejűleg a minél teljesebb körű szakmai információ-csere késedelem nélkül biztosítása, s az, hogy magas szakmai színvonalon tegye hozzáférhetővé az érdeklődők számára a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő tudományos kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémiai tudományok világszerte bekövetkező fejlődését, változását, a kémia legfrissebb vívmányait, alkalmazásait, az érdeklődés gyújtópontjába kerülő területeit, másrészt, hogy segítséget nyújtson következő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismeréséhez, a kémiai ismeretek, fogalmak szakmailag helyes és pontos magyar nyelvű kifejezéseinek megtanulásához.

A Magyar Kémiai Folyóirat negyedévenként jelenik meg. Eredeti magyarnyelvű közleményeket – az alább megadott, szigorúan korlátozott terjedelemben, a nemzetközi tudományos folyóiratok átlagos színvonalát elérő munkák esetén – jelentet meg, előnybe részesítve fiatal kutatók első önálló közleményeit. Összefoglaló cikkeket közöl (felkérés alapján) hazai kiemelkedő teljesítményű kutatóműhelyek hosszabb idő alatt elért eredményeiről, hazai nemzetközi konferenciákról, a nemzetközi érdeklődés gyújtópontjába került kutatási területekről, bemutatva a friss eredményeket, fejlődési irányokat, s ha van, a hazai hozzájárulást, külföldön élő, sikeres magyar származású vegyész-kutatók munkájáról, a szomszédos országokban, határainkon kívül működő magyar kémikusok közzétételre érdemes tudományos eredményeiről. Helyet kapnak a folyóiratban könyvismertetések, kémiai és rokontárgyú kiadványokról. Külön rovatként közli a korábban már a Magyar Kémiai Folyóirat-ba beolvadt Kémiai Közlemények profiljából átvéve akadémiai székfoglalók, MTA doktora címért megvédett értekezések és PhD-dolgozatok összefoglalóit és akadémiai fórumokon elhangzott egyes előadások rövidített változatát. Idegen nyelven már közzétett cikkek másod-közlését a folyóirat nem vállalja. Terjedelem túllépést csak a szerkesztőbizottság hozzájárulásával, a többlet terjedelem megváltása ellenében fogad el.

Az egyes közlemény-fajták térítésmentesen, szerkesztőbizottsági hozzájárulás nélkül kitölthető terjedelme (nyomtatott oldalak):

1. Összefoglaló közlemények a) jelentős, aktuális kutatási terület legújabb nemzetközi eredményeiről: max. 8 + 1 oldal angol nyelvű kivonat, b) kiemelkedő hazai kutatóhelyek újabb eredményeiről, ill. c) külföldön alkotó magyar származású kiemelkedő elismertségű kutatók munkásságáról: max. 6 + 1 oldal angol nyelvű kivonat.
2. Eredeti közlemények: új tudományos eredményeket bemutató, lektorált magyar nyelvű közlemények: max. 4 + 1 oldal angol nyelvű kivonat. Előnyt élveznek fiatal kutatók (pl. kiemelkedő PhD értekezések összefoglalója) és határon túli magyar kutatók munkái.
3. A „Kémiai Közlemények” rovatban a) Akadémiai székfoglaló előadások rövidítve és b) MTA Doktora védések anyagának összefoglalói: max. 4-4, továbbá c) a Szerk. Bizottság, vagy az MTA Kémiai Tud. Osztálya által kiválasztott és az Osztály szervezésében elhangzott előadás összefoglalója: max. 2 oldal + féloldal angol nyelvű kivonat.
4. Könyvismertetés: max. fél oldal.

A megadott maximális terjedelem túllépéséhez esetenként a Szerkesztő Bizottság – a költség-többlet szerző általi megtérítése ellenében – hozzájárulhat.

A papír-alakú bírálatokat a következő címre kérjük eljuttatni: 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4, BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szerves Kémia Csoport, Huszthy Péter szerkesztő.

Az ELTE címet (ebben a formában: Magyar Kémiai Folyóirat, főszerkesztő, c/o ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1528 Budapest 112., Pf. 32.) csak akkor használják, ha kimondottan a főszerkesztőnek szóló levélről van szó (pl. reklamáció - mondjuk elfogult bírálat, plágium, etc. esetében).

Az irodalmi hivatkozásoknál a DOI számokat is kérjük feltüntetni.

Színes ábrákat csak fekete-fehér formában tudunk megjelentetni. Az emiatt bekövetkező esetleges információ-vesztés elkerülésére kérjük, hogy a szerzők ezt a körülményt tartsák szem előtt.

A képleteket és ábrákat külön file-ban is, vagy csak így kérjük csatolni a közlésre beküldött kéziratokhoz.

A levelező szerző elérhetőségét (telefon, fax, e-mail cím) kérjük a név lábjegyzeteként megadni.

Az angol nyelvű összefoglalót nem abstract formában, hanem bő kivonatként (legalább 3/4 nyomtatott oldal terjedelemben) kérjük csatolni.

Kérjük, hogy a tartalomjegyzékhez a szerzők adják meg közleményük angol címét.

A kézirat elkészítését segítő mintafajlt, valamint a részletes formai követelményeket a folyóirat honlapján találja meg:

<http://www.mkf.mke.org.hu>

# Magyar Kémiai Folyóirat

## HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

és

### MTA Kémiai Közlemények

---

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja

Megindította Than Károly 1895-ben

**Főszerkesztő:** Sohár Pál

**A szerkesztőbizottság tagjai:**

Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,  
Keglevich György, Szakonyi Zsolt, Szilágyi László

**Szerkesztő:** Huszthy Péter

**Technikai szerkesztő:** Dinnyés Tünde

---

#### TARTALOMJEGYZEK

#### CONTENT

##### KÖZLEMÉNYEK

##### PAPERS

*Kiváló kémikus kortársak:*

*Brücher Ernő:* Életem, munkásságom.....90

*Ernő Brücher:* Abstract .....90

*In memoriam:*

*Rohonczy János:* Emlékezés Boksay Zoltánra .....98

*János Rohonczy:* In Memoriam Prof. Dr.

Zoltán Boksay Retired Professor of Inorganic  
Chemistry Department, Eötvös Loránd University,  
Budapest.....98

*Akadémiai székfoglaló:*

*Nyulászi László:* Molekulák – reakciók: Barangolás  
számítógéppel ..... 103

*László Nyulászi:* Computational wandering among  
molecules and reactions ..... 103

*PhD-összefoglaló:*

*Kisszékelyi Péter, Nagy Sándor, Fehér Zsuzsanna,  
Huszthy Péter és Kupai József:* Membránszűrőssel  
visszaforgatható homogén organokatalizátorok  
előállítás és alkalmazása ..... 110

*Péter Kisszékelyi, Sándor Nagy, Zsuzsanna  
Fehér, Péter Huszthy and József Kupai:* Synthesis,  
application, and membrane-assisted recovery of  
homogeneous organocatalysts ..... 110

# Életem, munkásságom

BRÜCHER Ernő\*

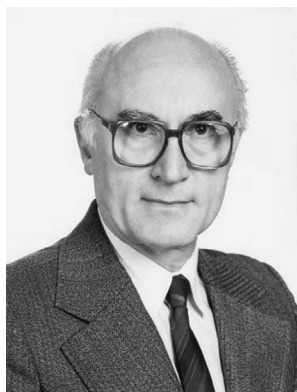
*Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Egyetem tér 1, 4032 Debrecen, Magyarország*

## 1. Bevezetés

A hasonló kémiai tulajdonságú ritkaföldfém elemek (RFE) elválasztását az 1950-es években oldották meg és már a 90-es években a modern ipar, az információs és kommunikációs technológia számára stratégiai fontosságúak lettek. Érdekes, hogy jelentőségüket legkorábban Kínában ismerték fel és jelenleg a világtermelés mintegy 90%-át Kína adja.

Én 1960-ban az ATOMKI-ban kezdtem az RFE radiokémiai elválasztásával foglalkozni, majd az 1970-es években már a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemen dolgozva alakult ki körülöttem egy kis kutatócsoport, melynek eredményeit nemzetközi szinten is számontartották. Csoportunk tagjai közül többen egyetemi tanárok lettek itthon vagy külföldön (utóbbiak egyike az MTA külső tagja), két habilitált, volt PhD hallgatóm is hamarosan elkészíti MTA doktori értekezését. A Ritkaföldfém csoport (ahogy a tanszéken nevezték), jelenleg is él és eredményes, persze már régen nem az én vezetésemmel. Egy lényeges változás történt a csoport „életében”, mivel vezetőjét, Tircsó Gyula docenst a Fizikai Kémiai Tanszék vezetőjévé nevezték ki, így a csoport a Szervetlen és Analitikai Tanszékről is oda került.

Írásomban – némi biztatásra – pályafutásom és kutatási témáink ki- és átalakulását, eredményeinket, fontosabb közleményeinket és ebben a magam és kollégáim, (volt tanítványaim) szerepét mutatom be.



1935-ben Balmazújvárosban születtem késői, ötödik gyerekként. Apám egy kihalóban lévő mesterséget folytatott, családi hagyományként takács kisiparos volt. Kémiával már kisgyerekként találkoztam (bár ezt akkor nem tudtam), mivel apám időnként klórmésszel fehérített. Az elemi iskola első 4 osztályát 1941-45 között végeztem és 1945 őszén

kortársaimmal mi kezdtük el az akkor bevezetett nyolcosztályos általános iskola felső tagozatát, amit 1949-ben fejeztem be. Ezután felvettek a debreceni Fazekas Mihály

Gimnáziumba, ahol rám legnagyobb hatással kémiatanárunk, Kulcsár László volt, aki a hadifogságból hazatérve megkezdte az iskola kémiaszertárának rendbetételét és ehhez néhányunkat segíteni invitált. Ekkor láttam (és mosogattam) először laboratóriumi eszközöket és néztem kémiai kísérleteket, amiket Tanár úr gondolom, érdeklődésünk felkeltésére bemutatott. Esetemben ez sikerült is, amit később egy barátom tovább erősített, aki aztán két évvel előttem végzett az egyetemen vegyész szakon.

Sajnos, apám 1946-ban beteg lett, nem tudott dolgozni. A gondok csökkentésére a nyári szünetekben mindig dolgoztam. A gimnázium III. osztálya befejezése után az iskola igazgatója javasolta, hogy jelentkezsek a Szovjetunióba egyetemi tanulmányokra és az azt előkészítő iskolába. Így 1952 szeptemberétől Budapesten tanultam a Szovjet Ösztöndíjas Előkészítő Intézetben. Ott a mindennapi orosz nyelvórák mellett matematika és fizika óráink is naponta voltak, ami jó előkészületnek bizonyult az egyetemi tanulmányokra. 1953 nyarán kitűnő eredménnyel érettségiztem, de nem vittek ki a Szovjetunióba, viszont felvettek a KLTE vegyész szakára. Az egyetemen jól tanultam és a II. éves vizsgák, gyakorlatok után dolgozni hívtak a Kísérleti Fizikai Intézetbe. 1958 márciusában kitüntetéses vegyész oklevelet kaptam és kineveztek tudományos gyakornoknak az MTA Atommagkutató intézetébe (ATOMKI).

## 2. Munkám az ATOMKI-ban

Az ATOMKI-ban első munkám a szenek (és hamu) urán tartalmának és az urán(IV) humuszanyagokon történő adszorpciójának a vizsgálata volt. 1960-ban feladatom lett a radioaktív ritkaföldfém izotópok ioncserélő kromatográfiás elválasztása és tisztítása magspektroszkópiai célokra, majd Ra-228 és Ac-228 izotóp-készítményeket állítottam elő [1, 2]. Szerencsémre nem kaptam túl sok feladatot, így lehetőségem volt önálló kutatásra is. Tanulmányoztam a ritkaföldfém(III) ionok Ln(III) NH<sub>4</sub>-laktáttal történő ioncserés elválasztása közben végbemenő reakciókat, az oldat- és gyantafázisban képződő Ln(III)-laktát komplexek összetételét. A kapott eredményeket [3] az egyetemi doktori értekezésemben foglaltam össze. Közben munkahelyet változtattam és 1963. október 15-től a KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék izotóplaboratóriumában dolgoztam tudományos munkatársként.

\* Tel.: +36 52 512 900; ebruch@science.unideb.hu

### 3. Munkám a Tanszéken

A Tanszéken Szarvas Pál tanszékvezető hozzájárulásával folytattam az RFE elválasztásával kapcsolatos munkát. A makromennyiségű RFE elválasztását 1952-55 körül oldották meg  $\text{Cu}^{2+}$  visszatartó-ion formában lévő kationcserélő oszlopon EDTA-val végzett elúcióval [4.]. Gondot okozott a nagyobb rendszámú elemek elválasztása, melyek gyakran megkötődés nélkül „átfolytak” az oszlopon. Ezt a problémát feltehetően az LnEDTA komplexek lassú disszociációja okozta és ennek vizsgálatára tanulmányoztam az LnEDTA komplexek központi ionja kicserélődési reakcióinak kinetikáját és két-két  $\text{Ln}^{3+}$ -ion ioncserés elválasztásakor nyert u.n. áttörési görbéket. Ez utóbbiak alapján számolhatók az oszlop hatékonyságát jellemző paraméterek, melyek a pH növelésével egyre jobban megközelítették a komplexek által disszociáció nélkül az oszlopban megtett utat, amit a kinetikai adatokból számoltam és ami jelezte az oldat-kinetikai tényezők szerepét az ioncserés elválasztásban [5.]. Megállapítottam, hogy a Ln(EDTA)-komplexek izotóp-kicserélődési reakciói a komplexek protonkatalizált disszociációjával, vagy a kicserélő ionok direkt támadásával mennek végbe. A merevebb Ln(DCTA)-komplexek cserereakciói csak protonkatalizált disszociációval folynak le. A sebességi állandók a ritkaföldfémek rendszámával úgy változnak, mint a komplexek stabilitási állandóinak reciprocai [6.]. A tapasztalatok alapján egy új eljárást dolgoztam ki a ritkaföldfém hasadási termékek elválasztására EDTA- $\text{NH}_4$ -laktátos elúcióval, amikor az EDTA-val elérhető nagyobb

elválasztási tényezők érvényesülnek, de a gyantafázisban a gyorsabban diffundáló  $\text{Ln}^{3+}$ -laktát komplexek képződnek [7.]. A fenti eredmények alapján készítettem el kandidátusi értekezésem, amit 1969-ben védtem meg.

1968-ban öthónapos tanulmányúton voltam Kijevben az Ukrán Akadémia Szervetlen Kémiai Intézetében K. B. Jacimirszkij professzor osztályán. Ebben az időben kaptak egy 60 MHz-es NMR készüléket, így a ritkaföldfémek spektroszkópiája mellett a  $^1\text{H}$ -NMR komplexkémiai alkalmazásával is ismerkedtem [8.].

1970-ben docensi kinevezést kaptam és megbíztak a IV. éves vegyészek „Modern szervetlen kémia” című előadásai tartásával.

### 4. Kutatócsoportunk kialakulása

Az egyetem új kémiai épületét 1969-ben adták át, amikor bővültek a laboratóriumi munkahelyi lehetőségek és 1971-ben egy fiatal, de az egyensúlyi kémiában már jártas kolléga, Király Róbert csatlakozott hozzám. Nemsokára két tehetséges II. éves hallgató, Tóth Imre és Zékány László jelentkezett munkára, akik pár év múlva a szintén szorgalmasan dolgozó Laurency Gábor és Bányai István hallgatókat hozták a laborba, és rendszeresen 1-2 diplomamunkás hallgatóval is bővült a csoport. Részletesen tanulmányoztuk több,  $\text{Ln}^{3+}$ -aminopolikarboxilát rendszer egyensúlyát



Dr. Tóth Imre (DE, TTK, Fiz. Kém. Tanszék, emeritusz professzor), Dr. Jakab-Tóth Éva (CNRS, CBM, Orléans, Franciaország), Brücher Ernő majd Dr. Solymosi Piroska, és Dr. Király Róbert, nyugalmazott egyetemi docens (DE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) Debrecenben 1994-ben Tóth Éva doktoravatási ünnepsége után

$\text{Ln}^{3+}$ -ion és ligandum felesleg jelenlétében. Az  $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -komplexek protonálódási állandói a stabilitási állandók növekedésével csökkennek, míg az  $\text{Ln}(\text{DTPA})^{2-}$ -komplexek esetén nem változnak [9]. A  $\text{Ln}(\text{EDTA})_2$ - és a  $\text{Ln}(\text{HEDTA})_2$ -komplexek  $\log K$  értékei maximum görbe szerint változnak a rendszámmal, a maximum a sorozat közepén van (a második ligandum csak egy iminodiacetát (IMDA) csoportjával koordinálódik). Az  $\text{Ln}_2(\text{EDTA})_3$  kétmagvú komplexekben egy  $\text{EDTA}^{4-}$  ligandum hidat képez két  $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -komplex között. [10]. Ez a közepső, összekötő ligandum lehet  $\text{HDTA}^{4-}$  is, amikor stabilabb a kétmagvú komplex [11]. Bizonyítottuk a  $\text{Ln}(\text{EDTA})_2$ -komplexek képződését a ritkaföldfémek EDTA-val végzett anioncserés elválasztásakor, amikor a megoszlási hányadosok is maximum görbe szerint változnak a rendszámmal [12]. A hatfunkciós EDTA- és HEDTA-komplexekben 2-3 koordinációs helyre kötődhet a második ligandum, míg a  $\text{Ln}(\text{DTPA})^{2-}$ -komplexekben csak egy szabad koordinációs hely van, ezért pl. nagyon kis stabilitású  $\text{Ln}(\text{DTPA})\text{X}$  vegyeskomplexek képződnek [13]. Ebben a munkában részt vett V. Hietapelto, aki 3 hónapos tanulmányúton volt nálunk az Oulu-i (Finnország) Egyetemről. A  $\text{Ln}(\text{EDTA})\text{X}$  vegyeskomplexek képződése a donatoratomok kötéstávolságának növekedésével jár, ami pl. a  $\text{Ce}^{3+}$  vagy  $\text{Tb}^{3+}$  4f-5d sávjai kék irányú eltolódását és az  $\text{Y}(\text{EDTA})$  és  $\text{La}(\text{EDTA})$   $^1\text{H-NMR}$  spektrumában az AB multipllett jelek „összeolvadását” eredményezi [14].

A  $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -komplexek  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  és  $\text{Pb}(\text{II})$  ionokkal lefolyó fémioncsere reakciói a protonált  $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -disszociációjával és a kicserélő fémion komplexen történő direkt támadásával folynak le. A direkt reakciók sebessége a támadó fémionok vízcseréi sebességével arányos, amit egy  $\text{Ln}(\text{EDTA})\text{M}$  szimmetrikus köztitermék képződésével értelmeztünk [15].

A fémioncsere reakciók kinetikájának leírására egy általános sebességi egyenletet vezetünk be. Ez tartalmazza valamennyi lehetséges reakcióutat, az ezeket jellemző sebességi állandók a kísérleti pszeudo-elsőrendű sebességi állandókból számolhatók [16]. A legáltalánosabban előforduló reakcióút a komplexek protonkatalizált disszociációja, melynek sebessége a különböző komplexekre a  $\text{Ln}(\text{HEDTA}) > \text{Ln}(\text{EGTA}) \sim \text{Ln}(\text{EDTA}) > \text{Ln}(\text{DCTA}) > \text{Ln}(\text{DTPA})$  sorrendben csökken [15,16]. Protonálódás hatására a  $\text{Ce}(\text{EDTA})$  metilén protonjai AX multipllett jele kiszélesedik, ami egy protonált IMDA csoport „kifordulásával” kapcsolatos és ennek a folyamatnak a sebességi állandója aránylag jól egyezik a  $\text{Ce}(\text{EDTA})$  protonkatalizált disszociációsebességi állandójával, jelezve, hogy a disszociáció sebességmeghatározó lépése az egy IMDA csoporttal koordinálódó köztitermék képződése [17].

Az  $\text{Ln}(\text{EDTA})$  és  $\text{Ln}(\text{EGTA})$ -komplexek és a DTPA közötti ligandumcsere reakciók sebessége a pH függvényében minimum görbék szerint változik. Kiseb pH értékeknél a komplexek protonkatalizált disszociációjával, a pH növelésével a DTPA közvetlen támadásával, vegyes ligandumú köztitermék képződésével megy a reakció [18,19].

Azt a feltevést, hogy a  $\text{Ln}^{3+}$  sorozat elején  $\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{OH})_3$ , közepétől  $\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{OH})_2$  komplexek vannak jelen, a  $\text{K}[\text{Ln}(\text{EDTA})]$  komplexek látszólagos moláris térfogat értékei meghatározásával alátámasztottuk [20].

Az 1970-81 közötti eredményeink alapján nyújtottam be a Kémiai Tudomány Doktora értekezésemet, amit 1982-ben megvédtem és 1983-ban egyetemi tanárnak neveztek ki.

## 5. Tanszékvezetői kinevezésem

1975-ben Tanszékünk vezetője, Szarvas Pál nyugdíjba ment. Utódja Gergely Arthur docens lett, aki a Szarvas prof. által tartott előadásokat nem vette át, hanem engem bízott meg az „Általános kémia” és a „Szervetlen kémia” előadások egy részének megtartásával. Az első néhány év elég nehéz volt, mivel az előadott anyag módosítását, modernebb, anyagszerkezeti alapokon történő tárgyalását nagy várakozás előzte meg. A hallgatók felkészülésének segítésére „Általános kémia (Anyagszerkezet)” és „Szervetlen kémia (Fémek)” címmel előadás jegyzeteket írtam.

1978-ban Gergely Arthur tanszékvezetőt tudományos rektorhelyettesnek neveztek ki, így kevés ideje maradt a Tanszék ügyeire és engem javasolt tanszékvezetőnek. A megbízást 1980 nyarán kaptam meg. A Tanszék helyzete ekkor elég vegyes képet mutatott, de a jövőt illetően, több fiatal oktató felvételével sokat javult. A laboratóriumi gyakorlatok anyagának átalakítása, javítása már korábban megkezdődött és néhány kolléga sok időt, energiát fordított erre. A tudományos munka több kisebb csoportban folyt, aminek első eredményei már mutatkoztak.

Az egyetemi és tudományos közéleti munkába az 1960-as évek végétől vontak be. Több évig voltam a Magyar Kémikusok Egyesülete megyei titkára. 1969-75 között az oktatás koordinálására létrehozott „Kémiai Tanszékeszoport” titkára, majd 1975-78 között annak vezetője voltam. 1979-ben az Egyetemi Tanács tagjává választottak. 1984-86 között a Kémiai Intézet igazgató helyettese, a következő 2 évben pedig vezetője voltam.

Az 1970-73-as években az MTA Kromatográfias Munkabizottság, 1973-tól az MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottság tagja voltam. 1976-83 között a Tudományos Minősítő Bizottság Szervetlen Kémiai Szakbizottsága tagjaként tevékenykedtem. 1980-ban jelöltek az MTA Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottsága tagjai sorába. Számos kandidátusi és tudományok doktora védésen működtem közre bizottsági tagként vagy bírálólként.

## 6. Nemzetközi kapcsolatok

A ritkaföldfémek koordinációs kémiájával 1985 előtt elég kevesen foglalkoztunk, de a közlemények alapján tudtunk egymásról. 1971-ben a brit-magyar kulturális csere keretében Peter Glentworth, a Leeds-i Egyetem docense látogatott meg. A koordinációs kémia legfontosabb konferenciája az

ICCC, amelyen először 1973-ban, Moszkvában vettem részt. Itt sokat beszélgettem G. Geier (Zürichi Egyetem) és A. E. Merbach (Lausanne-i Egyetem) kollégákkal. A következő évben meghívtak Svájcba, ahol a Lausanne-i, Fribourg-i és Zürich-i Egyetemeken beszéltem a vegyes komplexek képződésével kapcsolatos munkámról. Merbach professzor meghívásai 2-3 évenként folytatódtak és 1985-ben 1 évre fogadta fiatal munkatársamat, Laurency Gábort, akit aztán ott is tartottak és aki ez évben a Kémiai Intézet professzoraként ment nyugdíjba.

1975-ben az NDK-ban szervezett „Komplexek az Analitikában” c. konferenciára, 1979-ben a Moszkvai Összövetségi Ioncsérés Konferenciára hívtak meg előadóként. 1980-ban Smolence-ben a 8. Koordinációs Kémiai Konferencián tartottam plenáris előadást. 1984-ben V. Veksin az Izsevszki Állami Udmurt Egyetemről érkezett hozzánk öthónapos tanulmányútra.

Sajnos fiatalabb koromban nem sikerült hosszabb tanulmányútra eljutnom (volt ugyan egy meghívásom az USA-ba D. W. Margerumhoz 1967-ben, de nem engedtek ki), ezért amikor Ingmar Grenthe professzor, a stockholmi Királyi Műszaki Egyetemre hívtam, elfogadtam a meghívást és 10 hónapot az egyetem Szervetlen Kémiai Intézetében dolgoztam az  $\text{Ln}^{3+}$ -ionok hidratációjának és az uranil-karbonato komplex ligandumcsere reakciói kinetikájának NMR-es vizsgálatán [21, 22]. Hazajövetelem után Tóth Imre kollégámat fogadták, aki aztán összesen 5 évet töltött Stockholmban.

1983-ban a velencei I. f-elem Konferencián megismerkedtem J. F. Desreux liege-i kollégával, aki 2 év múlva a zürichi II. f-elem Konferencián örömmel újságolta, hogy kutatási témánk „divatba jött”, mivel a  $\text{Gd}^{3+}$ -aminopolikarboxilát komplexek a mágneses rezonanciás képalkotás (MRI) alkalmazása során kontrasztanyagként használhatók. A Gd-alapú kontrasztanyagok két alap liganduma a nyíltláncú DTPA és a makrociklusos DOTA. Mivel az  $\text{Ln}(\text{EDTA})$  és  $\text{Ln}(\text{DTPA})$  komplexekről több cikket is közöltünk [15-19], 1986-ban meghívtak a kanadai Hamiltonban rendezett 17. Ritkaföldfém Kutatási Konferencia Koordinációs Kémiai Szekciójába plenáris előadónak. Költségeim fedezésére előadói körutat szerveztek hat amerikai egyetemre. Ekkor találkoztam a Birmingham-i (Alabama) Egyetemen a Budapestről kivándorolt G. Elgavish, majd Dallasban A. D. Sherry professzorokkal. Utóbbival ismereteink, érdeklődésünk jól kiegészítették egymást, ezért meghívtam 1 évre dolgozni. Az engedélyek beszerzése után 1988. június 15-től a Dallasi Texas Egyetemen kezdtem el a munkát. Augusztusban feleségem és kisebbik lányom is követtek. (Idősebb lányom ekkor már fogorvosként dolgozott.) Mivel a munka jól ment, jöttek az eredmények, az 1 évből 2 év amerikai tartózkodás lett. 1989 nyarán Lázár István kollégám követett Dallasba és Ő is 2 évet töltött ott. 1992-ben Kovács Zoltán utazott az USA-ba, aki azóta is ott dolgozik. Néhány évvel később Tircsó Gyula töltött közel 4 évet Dallasban. Őt sikerült visszahívni. Közben Kálmán Ferenc PhD hallgatóm is dolgozott ott fél évet. Az ismétlődő meghívások a debreceniek eredményes munkáját jelzik. A Dallas-Debrecen 1988 óta tartó együttműködés alatt 45 kö-



Carlos Geraldes (Coimbra), A. Dean Sherry (Dallas) és Joop Peters (Delft) professzorokkal a Heidelbergi COST konferencián

zős közlemény ill. szabadalom született, ezért nem meglepő, hogy A. Dean Sherry professzor a Debreceni Egyetem díszdoktora lett 2019-ben. A debreceni post doc-ok fogadása, a szakmai együttműködés és számos közös közlemény alapján, kezdeményezésünkre korábban már A. E. Merbach és S. Aime (Torino) professzorok is az egyetem díszdoktorai lettek.

## 7. MRI kontrasztanyagok

A jelenleg használt legfontosabb kontrasztanyag a Gd(DOTA) (Dotarem), és más Ln(DOTA)-komplexek képződése egy protonált köztiterméken keresztül lassan történik. Disszociációja proton katalizált úton megy végbe, ami fiziológiás pH esetén rendkívül lassú. A képződés és disszociáció mechanizmusára tett javaslatunkat a szakma elfogadta [23, 24]. Előzetes eredményeinket a III. f-elemek Konferencián, 1987-ben Lisszabonban mutattam be, ahol a Koordinációs Kémiai Szekció program koordinátora voltam.

Dallasi munkám során az ott előállított számos triaza-triacetát, tetraaza-tetraacetát, tetra-foszfónát és tetra-foszfínát Gd<sup>3+</sup>- és néhány endogén fémionnal képezett komplexe stabilitási állandóját, a Gd<sup>3+</sup>-komplexek relaxivitását és kinetikai stabilitását állapítottam meg [25-31].

Dallasból 1990 júliusában tértem haza, amikor már a Tanszéken várt egy post doc a Kairói Egyetemről, aki 1 évig maradt nálunk. A Kassai Műszaki Egyetemről érkezett Jakab Sándor és az akkor végzett Tóth Éva és Solymosi Piroska is megkezdte doktori munkáját. Ennek során előállítottuk a makrociklusos 18-ane-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-bis(malonát) ligandumot, ami két nagyságrenddel stabilisabb komplexet képez Sr<sup>2+</sup>-mal, mint Ca<sup>2+</sup>-mal [32]. Az új ligandum az Országos Sugárbiológiai Intézetben végzett állatkísérletek szerint alkalmas a Sr-izotóp élő szervezetből történő eltávolítására.

A klinikai MRI vizsgálatokban használt Gd(III)-komplexekben a ligandum 8 donatoromja mellett egy vízmolekula is koordinálódik a Gd<sup>3+</sup>-ionhoz. A Gd<sup>3+</sup>-komplexek relaxációs hatása a vízmolekula cseresebességétől is függhet. A vízserét nagyon gyorsnak és aszociatív úton lefolyónak gondolták. Én valószínűbbnek tartottam a lassabb, disszociatív vízserét. A vízcsere sebesség <sup>17</sup>O-NMR spektroszkópiásan mérhető, de a 90-es évek elején erre Debrecenben még nem volt lehetőség. Sikertült a probléma iránt Merbach prof. érdeklődését felkelteni és Micskei kollégám 1992-ben elvégezte a méréseket Lausanne-ban. Megállapítottuk, hogy a Gd(DTPA)(H<sub>2</sub>O) és Gd(DOTA)(H<sub>2</sub>O) esetében a vízcsere sebessége több, mint két nagyságrenddel kisebb, mint a Gd<sup>3+</sup> aq ion esetében, így befolyásolja a komplex relaxációs hatását [33, 34]. Ezután több PhD hallgatóm dolgozott 1-2 évet Lausanne-ban közös témán. Tóth Évát 11 év lausanne-i munka után hívták az orleans-i CNRS intézetbe dolgozni, amelynek később igazgatója is lett.

Az 1990-es években az EU tudományos programja keretében Merbach professzorral megszerveztük az európai ritkaföldfém komplexekkel foglalkozók összefogását a COST programok támogatásával. Ezekben kezdetben 10 kutatócsoport vett részt és az évenkénti konferenciáink (a II. Budapesten került megrendezésre) nagyon sikeresek voltak. Egy francia orvoscsoporthoz kapcsolódva résztvettünk az EU F6-os kutatási programjában is.

Közben a Schering A. G. gyógyszergyárral kötött kutatási szerződés keretében nagyszámú nyíltláncú és makrociklusos ligandum komplexképző sajátosságát vizsgáltuk. Köztük két olyan Gd<sup>3+</sup>-komplex is volt, amelyek néhány év múlva engedélyezték, ma is használt kontrasztanyagok: a Gadovist (Gd(B-DO3A)) és a Primovist (Na<sub>2</sub>Gd(EOB-DTPA)) [35-37].

Terveztük olyan makrociklusos ligandumok előállítását, melyek a makrocikluson „hordják” a negatív töltést a foszfínát csoport bevitelével. Ilyen nyíltláncú ligandumok előállítása ugyan sikerült, de a makrociklusos vegyületé nem [38, 39]. Érdekes az Ln(III)-2-hidroxi-1,3-diaminopropán-tetraacetát komplexben az alkoholos OH-csoport viselkedése, mivel nagyon kis pH értéknél disszociál. Az La(III)-komplexben pH=5-nél, az Lu(III)-komplexben pH=1 esetén kezdődik a disszociációja. A Ln(III)-komplexek már nagyon híg oldatban és szilárd állapotban is dimerizálódnak [40].

Számos DTPA mono-, bis- és tris-amid származékot állítottunk elő. Az amidcsoportok számának növelése csökkenti a ligandum töltését és így a komplexek stabilitását is. A ligandum töltésének csökkenése a komplexben koordinált vízmolekula cseresebességét is csökkenti. Ugyanakkor a Gd<sup>3+</sup>-komplexek fémioncsere reakcióinak sebessége az amid csoportok számának növekedésével csökken és pl. a Gd(DTPA-tris-amid) komplex inertsége jelentősen meghaladja a Gd(DTPA) inertségét [37, 41-44].

A Gd-alapú kontrasztanyagokat sokáig veszélytelen, az injekció után teljesen kiürülő anyagoknak tekintették. Mára kiderült, hogy nagyon kis mennyiségben a szervezetben maradnak, ami súlyos vesebetegéknél a Nefrogén Szisztémás Fibrózis betegséget okozhatja. A nyíltláncú komplexekből visszamaradó Gd nagyobb részt a komplexek disszociációjának eredménye. A „szabad” Gd<sup>3+</sup>-ion reakcióba lép a testfolyadékokban lévő ionokkal, pl. GdPO<sub>4</sub> kiválásával. A makrociklusos komplexek disszociációja annyira lassú, hogy a szervezetben a kiürülésük előtt disszociációjuk nem következhet be [45, 46]. Biofolyadékokban a foszfát, citrát, de különösen a karbonát/bikarbonát ionok katalizálják a nyíltláncú Gd<sup>3+</sup>-komplexek disszociációját vegyes komplexek képződésével (ezt <sup>1</sup>H- és <sup>13</sup>C-NMR spektroszkópiával igazoltuk). A kontrasztanyagok disszociációjának sebessége a Gd(EOB-DTPA) < Gd(BOPTA) < Gd(DTPA) < Gd(DTPA-BMA) sorrendben nő [45-47].



A nonspecifikus, extracelluláris kontrasztanyagok mellett olyan Gd-komplexek előállításával is foglalkoznak, amelyek lehetővé teszik a szervezet állapotát jellemző paraméterek, pl. a szöveti pH,  $pO_2$ , enzim vagy endogén fémion koncentráció in vivo meghatározását. Ilyen ún. „intelligens” pH érzékeny és  $Zn^{2+}$  érzékeny tervezett kontrasztanyagok fizikai-kémiai tulajdonságainak jellemzésében is közreműködtünk [48-51].

A  $Gd^{3+}$ -alapú kontrasztanyagokkal kapcsolatban felmerült toxicitási problémák miatt csoportunkban eredményesen folytak  $Mn^{2+}$ -alapú MRI kontrasztanyagok fejlesztésével kapcsolatos munkák, melynek egy kis részében korábbi tapasztalataim alapján közreműködtem [52, 53].

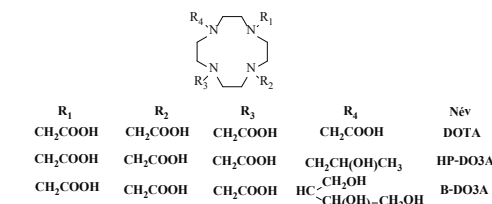
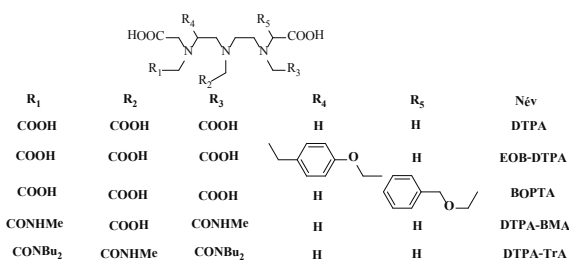
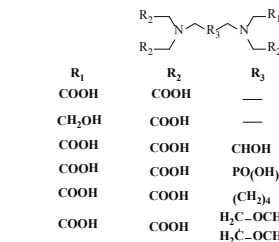
2000 körül együttműködés alakult ki csoportunk és S. Aime professzor (Torinói Egyetem) között. Ennek keretében Kálmán Ferenc és Baranyai Zsolt volt PhD hallgatóim 2 évet dolgoztak Torinóban. Kapcsolatunk bővült a Bracco S.p.a. gyógyszergyár irányába, ami 8 évig támogatta csoportunk munkáját. Közben Baranyai Zsolt habilitált, de 4 éve a Bracco állásajánlatát elfogadta és a gyár Triesztben lévő laboratóriumát vezeti, de továbbra is együttműködik a csoporttal.

1990-ben Dallasból történt hazatérésem után több helyről kaptunk támogatást (OTKA, Műv. Min. COST, két svájci NSF, CEEC/NIS, Schering A. G., Bracco S.p.A.), így javultak a munka feltételei, bővült csoport és jöttek is az eredmények. A Tanszék is jól működött és 1994-ben Sóvágó Imre kollégának átadtam a Tanszék vezetését. 1991-ben felkértek a TTK Dékáni teendői ellátására, amit 1993-ig vállaltam. A dékáni feladatokkal járó tevékenységet nem élveztem, sok volt az ülés, személyi problémák, stb. Talán a gyógyszerész képzés megindítására tett első lépések jelentettek némi elégedettséget. Ebben az időben kezdődött az egyetemi oktatási rendszer átszervezése is.

Szakmai munkámat mindig intenzíven, lelkesedéssel végeztem, közben majdnem egész életemben sportoltam, amit ugyancsak lelkesen (pótolva hiányzó fizikai adottságaimat) tettem, t. i. röplabdáztam 16-tól 30 éves koromig, az utolsó 7 évben a DEAC NB I-es csapatában. A röplabdázás befejezése után hetente kétszer kosárlabdáztam, majd 40 évesen teniszezni kezdtem (Beck Mihály hívására) és 77 éves koromig rendszeresen játszottam. Néha sajnálom a sportra fordított időt, bár a pályán mindig jól éreztem magam és szellemileg kipihelve folytattam a munkát.

70 éves koromban, 2005-ben nyugdíjba mentem (emeritus professor lettem) és munkatársaim kis „Symposium”-ot szerveztek „búcsúztatásomra”, „Multiface Coordination Chemistry: Forty-five Years of Rare Earth Chemistry with Ernő Brücher” címmel. A Symposium-ra sokan eljöttek, volt tanítványaim, többen a külföldi együttműködő partnereink közül és kollégáim, barátaim. Az emlékezés jól esett. Ugyanakkor sem kollégáim, sem én nem gondoltam, hogy a „búcsúztatás” kicsit hiábavaló, ugyanis még vagy 10 évig

rendszeresen bejártam a Tanszékre és ha kérték, segítettem (már amennyiben tudtam). Ma már sokkal ritkábban megyek, de továbbra is olvasok és próbálom követni, hogy mi történik a ritkaföldfém komplexek kémiájában, az MRI kontrasztanyagok fejlesztésében.



1. Ábra. A vizsgált ligandumok szerkezete

## Köszönetnyilvánítás

A szerző hálásan köszöni Dr. Molnár Enikő és Takács Katalin kolleganőknek a kézirat elkészítésében nyújtott segítségét.

## Hivatkozások

- Brücher E. *ATOMKI Közlemények*, **1962**, 4, 37-43.
- Brücher E. *Radiokhimiya*, **1963**, 5, 142-143.
- Brücher E.; Szarvas P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 2361-2369.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80127-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80127-6)
- Spedding F. H.; Powell J. E.; Wheelwright E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2550-2557.  
<https://doi.org/10.1021/ja01638a074>
- Brücher E.; Szarvas P. in *Proceeding of 3<sup>rd</sup> analytical conference, vol. I. Budapest 1970*, Akadémiai Kiadó, Szerk. Buzás I., 27-33.
- Brücher E.; Szarvas P. *Inorg. Chim. Acta*, **1970**, 4, 632-636.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)93367-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93367-X)
- Brücher E.; Szarvas P. *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **1967**, 52, 31-35.
- Brücher E.; Kostromina N. A. *Teoret. Ekszper. Him.* **1972**, 8, 210-215.
- Brücher E.; Kukri Cs. É.; Zékány L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 2620-2623.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80486-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80486-0)

10. Brücher E.; Király R.; Nagypál I. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1009-1012.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80688-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80688-9)
11. Brücher E.; Király R.; Tóth I. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1976**, *12*, 167-171.  
[https://doi.org/10.1016/0020-1650\(76\)80193-6](https://doi.org/10.1016/0020-1650(76)80193-6)
12. Brücher E.; Tóth I. *Radiochem. radioanal. Letters*, **1972**, *12*, 53-58.
13. Burai L.; Hietapelto V.; Király R.; Tóth É.; Brücher E. *Magnet. Reson. Med.* **1997**, *38*, 146-150.  
<https://doi.org/10.1002/mrm.1910380120>
14. Brücher E.; Zékány L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 351-356.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)90022-1)
15. Brücher E.; Laurenczy G. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 338-342.  
<https://doi.org/10.1021/ic00144a027>
16. Brücher E.; Laurenczy G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2089-2096.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)80555-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)80555-6)
17. Laurenczy G.; Radics L.; Brücher E. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *75*, 219-223.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91216-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91216-7)
18. Brücher E.; Bányai I. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 749-756.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(80\)80225-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80225-9)
19. Brücher E.; Bányai I.; Krusper L. *Acta Chim. Hung.* **1984**, *116*, 39-50.
20. Brücher E.; Kukri Cs. É.; Király R. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *95*, 135-139.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87609-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87609-4)
21. Brücher E.; Glaser J.; Grenthe I.; Puigdomènech I. *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *109*, 111-115.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84550-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84550-8)
22. Brücher E.; Glaser J.; Tóth I. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2239-2241.  
<https://doi.org/10.1021/ic00009a055>
23. Tóth É.; Brücher E.; Lázár I.; Tóth I. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4070-4076.  
<https://doi.org/10.1021/ic00096a036>
24. Burai L.; Fábrián I.; Király R.; Szilágyi E.; Brücher E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 243-248.  
<https://doi.org/10.1039/a705158a>
25. Brücher E.; Sherry A. D. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1555-1559.  
<https://doi.org/10.1021/ic00333a022>
26. Cortes S.; Brücher E.; Gerald C. F. G. C.; Sherry A. D. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5-9.  
<https://doi.org/10.1021/ic00326a003>
27. Ramasamy R.; Lázár I.; Brücher E.; Sherry A. D. *FEBS Letters*, **1991**, *280*, 121-124.  
[https://doi.org/10.1016/0014-5793\(91\)80218-R](https://doi.org/10.1016/0014-5793(91)80218-R)
28. Lázár I.; Sherry A. D.; Ramasamy R.; Brücher E.; Király R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5016-5019.  
<https://doi.org/10.1021/ic00026a030>
29. Brücher E.; Stefan S. L.; Allen D. R.; Sherry A. D. *Radiochimica Acta*, **1993**, *61*, 207-212.  
<https://doi.org/10.1524/ract.1993.61.34.207>
30. Sherry A. D.; Ren J.; Huskens J.; Brücher E.; Tóth É. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4604-4612.  
<https://doi.org/10.1021/ic9600590>
31. Burai L.; Ren J.; Kovács Z.; Brücher E.; Sherry A. D. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 69-75.  
<https://doi.org/10.1021/ic970599c>
32. Brücher E.; Györi B.; Emri J.; Jakab S.; Kovács Z.; Solymosi P.; Tóth I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3353-3357.  
<https://doi.org/10.1039/DT9950003353>
33. Micskei K.; Helm L.; Brücher E.; Merbach A. E. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3844-3850.  
<https://doi.org/10.1021/ic00070a013>
34. Micskei K.; Powell D. H.; Helm L.; Brücher E.; Merbach A. E. *Magnet. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 1011-1020.  
<https://doi.org/10.1002/mrc.1260311111>
35. Tóth É.; Király R.; Platzek J.; Radüchel B.; Brücher E. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *249*, 191-199.  
[https://doi.org/10.1016/0020-1693\(96\)05094-3](https://doi.org/10.1016/0020-1693(96)05094-3)
36. Szilágyi E.; Tóth É.; Kovács Z.; Radüchel B.; Brücher E. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 226-234.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00467-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00467-3)
37. Sarka L.; Bányai I.; Brücher E.; Király R.; Platzek J.; Radüchel B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3699-3703.  
<https://doi.org/10.1039/b005298l>
38. Varga T.; Király R.; Brücher E.; Hietapelto V. *ACH- Models in Chemistry*, **1999**, *136*, 431-439.
39. Tircso G.; Bényei A.; Király R.; Lázár I.; Pál R.; Brücher E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 701-713.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200600891>
40. Tircso G.; Bényei A.; Brücher E.; Kiss A.; Király R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4951-4962.  
<https://doi.org/10.1021/ic0517321>
41. Brücher E.; Jászberényi Z.; Király R.; Sarka L. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *86*, 26-31.
42. Sarka L.; Burai L.; Király R.; Zékány L.; Brücher E. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 320-326.  
[https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00418-X](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00418-X)
43. Jászberényi Z.; Brücher E.; Jekő J.; Hideg K.; Kálai T.; Király R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3601-3608.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200300059>
44. Jászberényi Z.; Tóth É.; Kálai T.; Király R.; Brücher E.; Merbach A. E. *Dalton Trans.* **2005**, 694-701.  
<https://doi.org/10.1039/B417272H>
45. Sarka L.; Burai L.; Brücher E. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 719-724.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(20000218\)6:4<719::AID-CHEM719>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000218)6:4<719::AID-CHEM719>3.0.CO;2-2)
46. Baranyai Zs.; Pálincás Z.; Uggeri F.; Maiocchi A.; Aime S.; Brücher E. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16426-16435.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201202930>
47. Baranyai Zs.; Brücher E.; Uggeri F.; Maiocchi A.; Tóth I.; András M.; Gáspár A.; Zékány L. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4789-4799.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201405967>
48. Kálmán F.; Woods M.; Caravan P.; Spiller M.; Tircso G.; Brücher E.; Sherry A. D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5260-5270.  
<https://doi.org/10.1021/ic0702926>
49. Kálmán F.; Baranyai Zs.; Tóth I.; Bányai I.; Király R.; Brücher E.; Aime S.; Sherry A. D.; Kovács Z. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3851-3862.  
<https://doi.org/10.1021/ic7024704>
50. Takács A.; Napolitano R.; Purgel M.; Bényei A.; Zékány L.; Brücher E.; Tóth I.; Aime S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2858-2872.  
<https://doi.org/10.1021/ic4025958>
51. Tircso G.; Tircsóné Benyo E.; Garda Z.; Singh J.; Trokowski R.; Brücher E.; Sherry A. D.; Tóth É.; Kovács Z. *J. Inorg. Biochem.* **2020**, *206*, 111042.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2020.111042>
52. Molnár E.; Váradi B.; Garda Z.; Botár R.; Kálmán F.; Tóth É.; Platas-Iglesias. C.; Tóth I.; Brücher E.; Tircso G. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, *472*, 254-263.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.071>
53. Garda Z.; Molnár E.; Kálmán F.; Botár R.; Nagy V.; Baranyai Zs.; Brücher E.; Kovács Z.; Tóth I.; Tircso G. *Frontiers in Chemistry* **2018**, *6*, 1-14.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00232>

## Abstract

Ernö Brücher graduated in Chemistry at the Kossuth University, Debrecen in 1958. From 1958 to 1963 he worked for the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences. He did radiochemical separations, preparations of radioactive isotopes of rare earth mainly by ion-exchange chromatography and investigated the mechanisms of separations. Based on those studies he prepared his Thesis for PhD in 1965. The fall of 1963 he joined in the staff of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry of the Kossuth University. He supervised the laboratory work of students in general and inorganic chemistry. His research interest remained the separation and coordination chemistry of rare earth ions (Ln<sup>3+</sup>). The kinetic study of the exchange reactions of the central metal ions of the Ln(EDTA) complexes helped to find a relationship between the efficacy of ion-exchange separations and the dissociation rates of the Ln(EDTA) complexes. Besides, he found an inverse proportionality between the stability constants of the aminopolycarboxylate (APC) complexes and their dissociation rates.

At the start of the 1970s a small research group was formed around him and they studied the equilibrium, kinetic and structural properties of the different Ln(III)-APC complexes.

The interest in the coordination chemistry of Ln(III) ions has increased from the mid-1980s due to the introduction of magnetic resonance imaging examinations with the use of Gd-based contrast agents. He proposed the importance of the kinetic stability of the Gd-complexes for the safety of those agents. They studied the complex formation, stability constants, relaxivities and dissociation rates of several DTPA-amid derivative complexes of Gd(III) and derived a general rate equation that involve all the possible reaction pathways where the decomplexation could occur.

They found that the decomplexation of the DTPA-derivative contrast agents in biofluids occurs by dissociation assisted by citrate, phosphate and predominantly by bicarbonate/carbonate ions and the rates of dissociation of complexes increases in the order: Gd(EOB-DTPA) < Gd(BOPTA) < Gd(DTPA) < Gd(DTPA-BMA). The macrocyclic DOTA derivative Gd(III)-complexes are formed slowly and the mechanism they proposed for the formation reactions was in agreement with the experimental data. The decomplexation of the Gd-DOTA derivative complexes occurs by their proton assisted dissociation that is very slow at pH = 7.4. The rate of exchange of the water molecule coordinated in the inner sphere of both the DTPA and DOTA derivative contrast agents were found to be relatively slow that may effect the relaxivities.

The number of his publications in referred journals and book chapters is around 170.

Ernö Brücher had a position of assistant professor (1968), associated professor (1970) and full professor (1983). He was elected the chairman of Institute of Chemistry between 1975-78 and 1986-88. He was the Head of the Department from 1980 to 1994 and the Dean of the Faculty of Natural Sciences between 1991 and 1993.

He spent longer time and worked in the Institute of Inorganic Chemistry of the Ukrainian Academy in Kiev, The Royal Institute of Technology in Stockholm, The University of Lausanne, The University of Texas at Dallas.

Several members of his group who obtained PhD degree with him in Debrecen became university professors there or abroad or did carrier in the industry.

## Emlékezés Boksay Zoltánra

Rohonczy János\*

Dr. Boksay Zoltán életének 93. évében, 2020. május 19-én családja körében, örökre lehunyta szemét. A fizikai erejét felemészítő fájdalmas betegsége nem bénította meg szellemét még életének utolsó perceiben sem. Egészségi állapotának tudatában példamutató méltósággal viselte sorsát. Néhány órával halála előtt még azzal a kérdéssel fordult hozzám, hogy tudom-e hogy melyik *Tal* a leghíresebb a világon? S válasza, „Joahimshtal, mert innen származik a tallér és a dollár szó”. Ilyen volt Ő, a tudós és pedagógus elme, akinek egyik vallomása jut eszembe:

„Hogy mi jelentett számomra szép élményt? Kettőt tudok megnevezni. Az egyik az az állapot, amikor valamilyen nagyon nehéz problémát sikerült megoldanom. A másik az a pillanat, amikor a magyarázatom nyomán a hallgatóim szemében felcsillant a megértés csillogó jele.”

S hogy ki volt Ő, az egyik utolsó nagy polihisztor-professzor egyéniség? Ime az életútja...

1927-ben, Budapesten született. Vasúti tisztviselő édesapja korai halála, s a család rossz anyagi helyzete miatt öccsével együtt 1938-ban bekerült a MÁV kaposvári árvaházába, a *szuntyerbe*. Innen járt gimnáziumba, ahol kitűnő eredménnyel tanult. Itt szerette meg a matematikát, a magyar nyelvtant és a földrajzot. Az itt tanult görög, latin és német nyelvtudását is élete végéig kamatoztatta a tudományos és a magyar köznyelv ápolásában. A Természettudományi Társaság által kiadott *A kémia és vívmányai* című könyv olvasása meghatározó élmény volt számára. Ekkor szeretett bele a kémiába, s választotta hivatásául a vegyészetet. A háború miatt 1944-ben bezárták az iskolát. A háború után nem tudott visszamenni Kaposvárra, ezért Budapesten fejezte be gimnáziumi tanulmányait, majd iratkozott be a Magyar Királyi Pázmány Péter Tudományegyetem vegyész szakára. A vegyész szak mellett letette a kémia-fizika szak valamennyi vizsgáját is, de az akkori rendeletek szerint csak egyféle diplomát kaphatott. Az 1950-ben szerzett vegyészdiplomáján az egyetem már új nevén, Eötvös Loránd Tudományegyetem néven szerepelt.

Még végzése előtt, hallgatóként kapcsolódott be a Gróh Gyula vezette, akkori nevén Általános Kémiai Intézet munkájába. Munkaviszonya az egyetemmel 1949. április elsejével kezdődött, és 1997-ig, nyugdíjazásáig tartott. 1960-ban megvédte „Az üveg elektromos ellenállásáról” című kandidátusi disszertációját, majd 1961-ben megkapta docensi kivezetését. A kémiai tudományok MTA doktora értekezését „Transzportfolyamatok szilikátüvegekben” címmel 1969-ben nyújtotta be és védte meg. Egyetemi tanári kine-

vezését 1971-ben vette át az ELTE Általános és Szeretlen Kémiai Tanszékére.



Boksay Zoltán 80. születésnapján

Boksay Zoltán félvszázados aktív egyetemi oktatói tevékenységét laboratóriumi gyakorlatok vezetésével és tanulóközi foglalkozások tartásával kezdte. 1952-ben a Közoktatási Minisztérium felkérte „a TTK fizikus szakán előadandó két féléves (3+4, 3+4) Kémia c. előadás programjának megírására.” Miután a programot az illetékes bizottságok elfogadták, a következő tanévben már annak végrehajtása lett a fő feladata. Fizikus hallgatók oktatásával 1973-ig foglalkozott. Hogy ezt milyen szívesen tette, jelzi hogy e tanítványok egyikével haláláig jóbaráti kapcsolatot ápolt. 1973-tól új beosztásában az első éves vegyészhallgatóknak adta elő az Általános Kémia nevű tárgyat. Ugyanilyen című tankönyvének első kötete[1] 1985-ben, a második kötete[2] 1986-ban jelent meg. Ez a több, mint 700 oldalas, a szerző saját ábráival illusztrált mű három tekintetben is eltér minden korábbi általános kémia tárgyú tankönyvtől. 1. A dinamikus egyensúly elvét a termodinamikai formalizmus alternatívájaként, univerzálisan alkalmazza. 2. Az atomok kapcsolódásának feltételeként az atomi pályák megfelelő szimmetriáját és átfedését jelöli meg. 3. Részletesen kitér a szilárd testek szerkezetének tanítására is. Boksay Zoltán szerzője, illetve társszerzője volt további négy egyetemi jegyzetnek.

Szabadon választható speciális kollégiumi előadásait 2007-ig hallgathatták diákjai, amiben főleg a kémiai gondolkodással és a kémia fogalomrendszerrel foglalkozott.

\* Boksay Zoltán visszaemlékezései alapján; email: rohonczy@caesar.elte.hu

Irányításával 35 szakdolgozat és 7 doktori dolgozat készült. Az ELTE-n kívül más egyetemen is oktatott. Meghívásra közreműködött a Veszprémi Egyetem üvegipari szakmérnök-képzésében. Előadásorozatának címe „Az üveg fizikája és kémiája” volt. Ugyanilyen címen tartott előadásokat a Miskolci Egyetemen is, az ott szervezett tanfolyamon.

A hatvanas években került kapcsolatba a kémiatanári továbbképzéssel, és azon keresztül a gimnáziumi kémiatanítással. Fontos feladatának tekintette a meghaladott nézetek kiküszöbölését, melynek érdekében több cikket írt és többször tartott előadást szerte az országban. Tankönyveket és kéziratokat bírált, míg végül maga is szerzője lett nyolc gimnáziumi kémiatankönyvnek [pl. 3]. Szerepe volt az un. *fakultatív kémia* gimnáziumi bevezetésében. Tankönyvíróként a magyar mondat-szerkezet szenvedélyes tanulmányozója lett. A magyar nyelv iránti érdeklődését és tiszteletét féltucatnál több szacikk [pl. 4-5] is tanúsítja.

Boksay Zoltán egyetemi kutatói karrerje 1950-ben kezdődött, amikor Gróh Gyula után Lengyel Béla lett az intézet új vezetője, aki a fiatal munkatársat maga mellé véve, üvegkutató csoportot alapított. Amikor a csoportnak már több tagja volt, a csoport vezetését Boksay Zoltánra bízta. A kutatás/fejlesztés első és egyben sürgős feladata annak a pH-méréshez szükséges üvegelektrod hazai gyártásának megalapozása volt, ami sikerrel végződött. A témát alapkutatási szinten, az üvegelektrodok ideálistól eltérő működésének vizsgálatával és értelmezésével folytatták[6-7]. Egyidejűleg elkezdtek az üvegek elektromos tulajdonságainak általános tanulmányozását[8] (tanszéki munkatársaival és pl. Gurmai Mihállyal, Műszaki Üvegipari Szövetkezet); különös tekintettel az anomálisnak tűnő jelenségekre. Nem volt magyarázat például arra, hogy az elegyüvegek (azok, melyek kétféle alkáliiont tartalmaznak) miért vezetnek rosszabbul az áramot, mint az egyalkális üvegek. (Az ellenállásnövekedés a két ion arányától és a hőmérséklettől függően nagyságrendeket is kitehet). Ennek a jelenségnek a magyarázatára tett kísérlete hozta meg számára az első hazai és külföldi elismerést. A felállított *vezetési modelljét*, amely nemcsak az elegy-, hanem eleve minden más üvegre is érvényes, éveken át továbbfejlesztette, és valamennyi ionos transzportfolyamatra (diffúzió, dielektromos tulajdonságok, stb.) általánosította. A továbbfejlesztett, un. *labirintusmodell*t jóval később, a kilencvenes évek elején - a technikai fejlődésnek köszönhetően - Rohonczi Jánossal társulva, számítógépes szimulációval igazolták[9]. Az elmélet kimunkálásával párhuzamosan folyt a különböző összetételű üvegsorozatok vezetőképességének szisztematikus vizsgálata, a kapott adatok kiértékelése és az eredmények publikálása.

A kezdeti időben a cikkek főként hazai lapokban és a Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig) c. folyóiratban jelentek meg [10-11]. Nagyobb nyilvánosságot jelentett számukra a Budapesten, az 1960-as években tartott „Siliconf” nevű nemzetközi konferenciasorozat[12], mely a világ minden részéből vonzotta a kutatókat. Német,

oroszl, és svéd (későbbi szerzőtársa A. Wikby, University of Umeå) kutatókkal folytatott közös és eredményes munkát[13]. A Leningrádi Egyetemen és a Jénai Egyetemen a hatvanas évek elején épült ki a kapcsolat[14], amikor azt a kölcsönös tanulmányutak lehetővé tették. Hosszabb tanulmányutakon járt Leningrádban (szerzőtársai M.M. Shults, A.A. Belyustin[15], I.S. Ivanovskaya, I.M. Bushueva), Helsinkiben és Würzburgban (Prof. Günther Frischat), ahol életre szóló barátságokat kötött a szilikát-kémia előbb említett nagyjain kívül Prof. Friedrich K.G. Baucke-val (1931-2011) (SCHOTT AG, Mainz, Germany, National Metrology Institute of Germany), Prof. Horst Scholze-vel (1921-1990, 1963-1971 Director of Inst. für Silicatechnik, TU Berlin, 1971-1986 Director of Fraunhofer-Institutes für Silicatiforschung, Würzburg), Prof. Vittorio Gottardival (-1987) (Olaszország). Leningrádból két, Jakutiából és Svédországból egy-egy vendégkutatót fogadott. Tizenhat határon túli európai városban 27 előadást tartott.

Eredményeiről nyugaton első ízben, meghívottként, az 1971. évi Gordon-konferencián (Beaver Dam, Wisconsin, USA) tartott előadást[16]. A következő évben Svédországban szerepelt opponensként. 1976-ban az NSzK-ban a „The Physics of Non-Crystalline Solids” negyedik nemzetközi konferencián meghívottként, a rendező által megadott témában és címen („Mass transport in non-crystalline solids, invited paper”) tartott plenáris előadást.

A hatvanas években - részben üvegelektrodproblémák miatt - kezdett azzal az alkáliban elszegényedő réteggel foglalkozni, amely vizes oldatok hatására képződik az üvegek felületén. A bonyolult folyamatot leegyszerűsítve egy olyan modellt állított fel, mely állandó hőmérsékleten változatlan diffúziós állandót és konstans oldódási sebességet tételez fel. A modellnek megfelelően levezetett egy formulát, mely kifejezi, az alkálikoncentrációnak a helytől és időtől való függését. (A modellnek R. H. Doremus által továbbfejlesztett változatát *Boksay-Doremus model* néven tartja számon az irodalom [17-19]).

A felületi réteg analizésére egy egyszerű, de megbízható módszert alkalmaztak, melynek alapötlete Bouquet Gusztáv munkatársától származott[20]. A vizsgálatokból kiderült, hogy a felületi rétegeknek két alaptípusa létezik: ezzel elsőnek tudtak a felületi rétegről kísérletileg megalapozott, általános képet felvázolni[21-22]. Az egyik típusú felületi réteg többé-kevésbé megfelel az elméleti várakozásnak, amelyben az alkálikoncentráció ( $c$ ) a felülettől mért távolsággal ( $y$ ) a tömbfázisig mindvégig, de egyre csökkenő mértékben nő ( $dc/dy > 0$ ,  $d^2c/dy^2 < 0$ ). A másik fajta felületi rétegeknek előszakasza is van, az. un. gélréteg, amit változó víztartalom, általában átjárhatóság, és csaknem konstans alacsony alkálitartalom jellemez. Megállapították, hogy a gélréteg képződését bizonyos üvegkomponensek - mint amilyen az alumínium-oxid, dibór-trioxid stb. - kellő mennyiségben képesek megakadályozni. Az ilyen üvegek mindenféle korróziós folyamatoknak jobban ellenállnak[23-24] (ipari partner szerzőtársak: Havas Jenő, Patkó Márton,

Rohonczyné Boksay Erzsébet, Radelkis Ipari Szövetkezet). Mivel az injekciós ampullák korrózióállósága igen kritikus követelmény, gyógyszergyári megbízás alapján több hazai és import boroszilikát üveget is vizsgáltak, és minősítettek. Mintegy mellékesen felfedezték, hogy az üvegcsövek belső felülete mentén az alkálitartalom nagyobb, külső felülete mentén kisebb, mint a fázis belsejében[25]. A jelenséget egyfajta termodiffúzióval értelmezték. Összetételváltozást észleltek akkor is - összhangban az irodalmi adatokkal - amikor az üvegeket sólvadékok, vagy agresszív savas gázok hatásának tették ki. Az általánosság szintjén feltételezték, hogy minden olyan transzportfolyamatban, melyben a szilícium-oxigén kötések is átrendeződnek, a szilíciumatom átmenetileg pentakovalens. Az analitikai módszereik arra is alkalmasnak bizonyult, hogy megvizsgálhassák, milyen mértékben homogén ill. inhomogén az üveg. Próbálkozásaik felkeltették az üveggyárak érdeklődését (Tokod, Karcag, Orosháza), és az üvegolvasztó kád különböző helyeiről vett minták vizsgálatával bízták meg a kutatócsoportot. Az eredményül kapott eloszlás-sűrűség diagramok világosan jelezték a különbségeket. Termodinamikai megfontolásaik alapján úgy ítélték meg, hogy az inhomogenitás oka nem a technológiában, hanem egy olyan természetes szétválási folyamatban keresendő, amit az összetétel és a hőmérséklet határoz meg.

Boksay Zoltán cikkeiből 70 természettudományi tárgyú, melyekben tanszéki szerzőtársai Lengyel Béla, Csákvári Béla, Till Ferenc, Gallyas Ferenc, Bouguet Gusztáv, Dobos Sándor, Garai Tibor, Varga Miklós, Háriné Pomogáts Erzsébet és Rohonczy János voltak. Kilenc nyelvészeti írása mellett megjelent még huszonkét, a tanítás tartalmi és szervezeti kérdéseiről szóló cikke is. Ezek mellett két szakkönyvfejezetnek és 7 recenzióknak szerzője. Az 1971. és 1995. között végzett szerződéses munkákról 25 jelentést írt, abból 6-ot a gyógyszeripar és 13-at az üvegipar számára. Két szabadalmából az egyik címe: „Szelektív nátriumion-érzékeny üvegelektrod”[26]; a másiké: „Eljárás hordozóra vagy fűtőtestre felvitt vagy bűrára zárt közvetlen vagy közvetett fűtésű termoluminészenszencs detektorok előállítására”[27]. Ez utóbbi szabadalom műszaki megvalósítását, a Pille dózismérő detektort az ESA / Roszkoszmosz / NASA ma is használják a nemzetközi űrállomáson.

Sajnos, miközben egyértelmű előnyét tapasztalták az alap kutatás és az alkalmazott kutatás párhuzamos művelésének, a kilencvenes évek közepén az ELTE-n drasztikus létszámcökkentésre került sor, és mivel az üvegkutató csoport több évtizedes tapasztalattal rendelkező, rutinos kutatói és asszisztensei a veszélyeztetett korcsoportba tartoztak, a csoport 1995-ben megszűnt létezni.

A Tudományos Minősítő Bizottság által szervezett eljárásokban gyakran volt vizsgáztató, és még gyakrabban opponens, bizottsági tag és elnök. Tudományos szakértője volt a General Electric-nek 1991-1992-ben (előadások Clevelandben és Schenectadyben). Többször volt szakértő a Magyar Televízió kémiai tárgyú felvételein.

Boksay Zoltán szakmai közéleti tevékenysége is szerteágazó volt. 1974-1977 között az ELTE Természettudományi Karának dékánhelyettese, nyolc éven át az OM vegyész szakbizottságának titkára volt. 1980-tól 2011-ig elnöke volt az Országos Középiskolai Tanulmányi Verseny kémiai bizottságának. 30 egymást követő évben az ELTE kémiantár-szakos hallgatóinak államvizsga-bizottsági elnöke volt. Éveken át tagja volt az MTA elektroanalitikai Munkabizottságának, az MTA Szilikátkémiai Munkabizottságának, és a BME Tudományfilozófia és Tudománytörténet Doktori Iskola bizottságának. Levelező tag volt az International Commission on Glass A-IX albizottságában. Tagja volt az ELTE TTK Professzori Tanácsának és az MTA Köztestületnek. Tagja volt az Akadémia Klub Egyesületnek, az Anyanyelvpolók Szövetségének, A Magyar Egyetemi és Főiskolai tanárok Egyesületének, a Magyar Kémikusok Egyesületének, a Magyar Professzorok Világtanácsa Egyesületnek, a Nemzeti Pedagógus Műhelynek, a Polgári Együttműködés Egyesületnek, a Szarvas Gábor Nyelvészeti Asztaltársaságnak, örökös tagja volt a Szilikátipari Tudományos Egyesületnek, és vegyész létére tagja volt a Dr. Batthyany László Orvostudományi Egyesületnek is. 2010-ig az Építőanyag folyóirat szerkesztőbizottságát segítette szaktudásával.

Szakmai, oktatói és közéleti tevékenységének elismeréseként megkapta a Magyar Népköztársaság Elnöki Tanácsától a Munka Érdemrend ezüst fokozatát (1987), a Művelődésügyi Minisztériumtól Az oktatásügy kiváló dolgozója kitüntető jelvény (1968), az MM. Kiadói Főigazgatóságtól: Oklevélet (nívódíjról) (1983). Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Tanácsától: Pro Universitate emlékérmét (1997), a Magyar professzorok Világtanácsától: Pro Universitate et Scientia kitüntetés (2003), a Nemzeti Erőforrás Minisztérium Oklevélet (2011), a Szilikátipari Tudományos Egyesülettől: Szilikátiparért Emlékérmét (2012) kapott.

1952-ben nősült; 1953-ban fia, 1959-ben lánya született.

Boksay Zoltán ez év tavaszán végére ért kiváló felkészültségű, eredeti gondolkodású kutató vegyész, a kémiaoktatás mindenkor javításának irányt adó elkötelezett tanári, és a magyar nyelv ápolását is lelkesen pártoló, szerteágazó életútjának. Szerény, csendes természete, következetes erkölcsi szigora, sugárzó emberszeretete nagy hatással volt munkatársaira, pályatársaira, ismerőseire és tanítványaira. Félévszázados oktatói munkájának köszönhetően vegyészek, fizikusok, kémiantárok egész generációja vitte örökül a nyitott és kritikus gondolkodásra, az örökös önképzésre és emberi helytállásra buzdító szakmaszeretetét. Egy 2003-ban a MTA-n tartott emlékszedésében így fogalmazott: „A professzor, ha méltó erre a címre, környezete számára példamutató, a tanításban és a tudomány művelésében tőle telhetően a legtöbbet nyújtja, hazáját és az intézményét odaadással szolgálja.” Ilyen, igaz professzor volt Dr. Boksay Zoltán, kinek emlékét szeretettel és tisztelettel megőrizzük.

## Válogatott publikációk

- Boksay Zoltán: Általános Kémia. Első kötet  
ELTE, 85250 (1985)  
[http://vegyszer.chem.elte.hu/boksay/BoksayZ-Altalanos\\_Kemia\\_I.pdf](http://vegyszer.chem.elte.hu/boksay/BoksayZ-Altalanos_Kemia_I.pdf)
- Boksay Zoltán: Általános Kémia. Második kötet  
ELTE, 86060 (1986)  
[http://vegyszer.chem.elte.hu/boksay/BoksayZ-Altalanos\\_Kemia\\_II.pdf](http://vegyszer.chem.elte.hu/boksay/BoksayZ-Altalanos_Kemia_II.pdf)
- Boksay Zoltán: Kémia 9. a gimnáziumok számára  
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2001.  
ISBN 9631938026
- Boksay Zoltán: Coniunctivus, ígeidő-egyeztetés és a magyar nyelv.  
Édes Anyanyelvünk **30**(1) (2008. február) 6-7.  
ISSN 1588-03  
<http://anyanyelvapolo.hu/edes-anyanyelvunk-pdf/ea-2008-XXX-1.pdf>
- Boksay Zoltán: A mesebeli hetedhétől a a számrendszerekig.  
Édes Anyanyelvünk **31**(3) (2009. június) 4.  
ISSN 1588-03  
<http://anyanyelvapolo.hu/edes-anyanyelvunk-pdf/ea-2009-XXXI-3.pdf>
- Z. Boksay, B. Csákvári, B. Lengyel: Über den negativen Fehler der Glaselektrode I.  
Die Bedingungen der Ausbildung des negativen Fehlers.  
*Z. Phys. Chem.* **2070** (1957) 223-241  
<https://doi.org/10.1515/zpch-1957-20726>
- Lengyel B., Boksay Z., Csákvári B.: A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai  
Akadémiai Kiadó, Budapest (1966)  
ISBN nincs
- Z. Boksay, M. Gurmai: The conductivity of glasses containing aluminium oxide.  
*Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **61** (1969) 223-231.  
<https://doi.org/10.1038/223231a0>
- Z. Boksay, J. Rohonczy: Steady state movement of ion in mixed-alkali glasses.  
*J. Non-Cryst. Solids* **129** (1991) 292-298.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90106-G](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90106-G)
- B. Lengyel, Z. Boksay: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases I.  
Die Leitfähigkeit von Mischgläsern.  
*Z. Phys. Chem.* **2030** (1954) 93-112  
<https://doi.org/10.1515/zpch-1954-20305>
- B. Lengyel, Z. Boksay, M. Varga: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases X.  
Die Wirkung der Umgebung der leitenden Ionen auf die Leitfähigkeit.  
*Z. Phys. Chem.* **242** (1969) 37-41.  
<https://doi.org/10.1515/zpch-1969-24205>
- Z. Boksay, G. Bouquet: Corrosion of silicate glasses by aqueous solutions.  
In: XIII. Szilikátipari és Szilikáttudományi Konferencia (Siliconf), Sect. A, P 28-34.  
Kiadó: Szilikátipari Tudományos Egyesület, Budapest, 1981.
- Z. Boksay, M. Varga, A. Wikby: Surface conductivity of leached glass.  
*J. Non-Cryst. Solids* **17** (1975) 349-358.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(75\)90125-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90125-8)
- Z. Boksay: Structure and processes in the surface layer of glass.  
*Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math-Nat. R.* **28** (1979) 477-492.  
ISSN 0138-1652
- Z. Boksay, M.M. Shults, A.A. Belyustin: K teorii mezhfazno potentsiala steklannogo elektroda.  
*Fiz. Khim. Stekla* **7** (1981) 723-726.  
ISSN 0132-6651
- Z. Boksay, "The activation processes involved in the migration of ions in glass"  
Gordon Research Conferences  
*Science, New Series*, **171**, No. 3975 (1971), 1041-1058  
<https://doi.org/10.1126/science.171.3975.1041>  
<https://www.jstor.org/stable/1731329>
- Boksay, Z. - Bouquet, G. - Dobos, S.: Diffusion processes in the surface layer of glass.  
*Phys. Chem. Glasses* **8** (1967) 140-144.  
ISSN 0031-9090
- Boksay, Z. - Bouquet, G. - Dobos, S.: The kinetics of the formation of leached layer on glass surfaces. *Phys. Chem. Glasses* **9** (1968) 69-71.  
ISSN 0031-9090
- W. Smit, H.N. Stein: Interdiffusion of Hydrogen and Alkali Ions in Glass Surfaces  
*J. Non-Cryst. Solids*, **34** (1979) 357-370.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90022-X)
- G. Bouquet, Z. Boksay: Advantages of the etching method in studying ion diffusion in glass. *Acta Chim. Hung.* **80** (1974) 157-159.  
[https://adtplus.arcanum.hu/hu/view/MTA\\_ActaChimica\\_080](https://adtplus.arcanum.hu/hu/view/MTA_ActaChimica_080)
- Z. Boksay, G. Bouquet: On the reaction of water molecules with the silicate network in the glass phase. *Phys. Chem. Glasses*, **16** (1975) 81-82.  
ISSN 0031-9090
- Z. Boksay, G. Bouquet: The pH dependence and an electrochemical interpretation of the dissolution rate of a silicate network.  
*Phys. Chem. Glasses* **21** (1980) 110-113.  
ISSN 0031-9090  
[https://doi.org/10.1016/0045-8732\(80\)90098-4](https://doi.org/10.1016/0045-8732(80)90098-4)
- Z. Boksay, B. Csákvári, J. Havas, M. Patkó: Glass electrodes sensitive to alkali ions.  
*Hung. Sci. Instruments*, **19** (1970) 31-37.  
ISSN 0367-6420  
<https://doi.org/10.1177/014833317001900214>
- Z. Boksay, J. Havas, E. Rohonczy-Boksay: Some properties of alkali-sensitive glass electrodes.  
In: Ion-Selectrive Electrodes, 5. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989. P. 335-342  
ISBN 9630556235
- Z. Boksay: Glass structure and corrosion.  
*Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Universität, Jena Naturwiss. Reie* **36** (1987) 933-941.  
ISSN 0138-1652
- Boksay Z., Csákvári B., Havas J., Patkó M.: Szelektív nátrium-érzékeny elektród .  
Magyar szabadalom: RA-654 / 174628 (1976)
- Fehér I., Magyar L., Szabó P. P., Boksay Z., Deme S.: Eljárás hordozóra vagy fűtőtestre felvitt és/vagy búrába zárt közvetlen vagy közvetett fűtésű termolumineszcens detektorok előállítására.  
Magyar szabadalom: MA-3158 / 182586 (1979)

**In Memoriam Prof. Dr. Zoltán Boksay Retired Professor of Inorganic Chemistry Department, Eötvös Loránd University, Budapest**

Dr. Zoltán Boksay was 93 years old when he died in his home on 19 May, 2020. The pain did not bear down his intellect. In spite knowing his physical state he preserved his dignity to the last minute.

He was born in Budapest in 1927. After his father's death he was taken to the orphanage of the Hungarian Railways where he attending his primary and secondary schools until the end of the II. World War. He graduated in Budapest. Then he attended Pázmány Péter University, Budapest, where he graduated as chemist in 1950. The name of the university was Eötvös Lóránd University at the time already.

He started as demonstrator at the University in 1949. and worked there until he was retired in 1997. After defending his thesis „On the Resistance of Glasses” he became associate professor in 1961. The title of his thesis for doctor of sciences was „Transport Processes in Silicate Glasses” in 1969. He was appointed professor of the University in 1971.

He devoted his life to the research of glasses. He was the head of the Glass Research Group at the General and Inorganic Chemistry Department. Some results of their activity: the bases of the manufacturing of pH sensitive electrodes, the interpretation of their different signal from ideal responses, the study of electric behavior of glasses in general with their abnormal behavior. Thus the focus of their research became the surface layer. He created his model on the changes of resistance in mixed alkali glasses that brought him the first international appreciation. Currently it is called Boksay-Doremus model. This model was spread to all ionic transport process in glass that led the the Labyrinth Model.

He had numerous papers in valuated journals and publications: Zeitschrift für Physikalische Chemie, Siliconf Conferences, Gordon Research Conference, International Conference on The Physics of Non-Crystalline Solids, Journal of Non-Crystalline Solids, Physical Chemistry of Glasses, etc.

He maintained good professional – and personal – relationship to colleagues throughout European, e.g. in Germany, Russia, Sweden, Italy.

The theoretical results were transferred to the practice through studies written for glass factories and pharmaceutical companies. He participated in the development of „Pille” dosimeter used by ESA, Roskosmos and NASA ever since.

He considered the education as important as the research. In his younger ages he taught chemistry for physicist students, later general chemistry for chemist students. His most famous course book was General Chemistry written for chemistry students in two volumes more than 700 pages. However, he thought the teaching of chemistry in secondary school as important as at the university. Therefore he took part in writing of several textbooks for secondary schools and in further education of chemistry teachers.

He took the position of deputy dean for Eötvös Lóránd University Faculty of Natural Sciences for one cycle. He was the member of a lot of scientific and civilian associations including the Global Society of the Hungarian Professors, and was elected as life member of the Scientific Society of the Silicate Industry.

His activity was acknowledged with several awards including Pro Universitate from Eötvös Loránd University and Pro Universitate et Scientia from Global Society of the Hungarian Professors.

In 2003 he said at a commemoration held at the Hungarian Academy of Sciences: „A professor, if being worthy to this title, is exemplary for the surroundings, gives the most of his/her knowledge both in education and science, serves his/her nation and institute with devotion.

Dr. Zoltán Boksay was a professor worthy to this title. Rest in peace!



# Molekulák – reakciók: Barangolás számítógéppel

NYULÁSZI László\*

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Tanszék,  
Műegyetem rkp. 3. H-1111 Budapest, Magyarország  
MTA-BME Számítások Vezérelte Kutatócsoport, H-1111 Budapest, Magyarország*

## Bevezetés

A kémia – mint a természettudományok általában – kísérletes tudomány. Amikor megpróbáljuk megismerni a körülöttünk lévő világ jelenségeit, pontosan körülhatárolt körülmények között vizsgáljuk, hogy mit tapasztalunk, és észleléseinket rendszerbe foglaljuk, magyarázzuk, elméleteket, elveket, szabályokat alkotunk. Segítségükkel – ha minden jól működik – korábban el nem végzett kísérletek eredményét is meg tudjuk jósolni. Pontos jóslatokra a fizika történetéből számtalan példa hozható. Naprendszerünk Kepler féle modelljét használva a Newtontól származó egyenletekkel a bolygók mozgása tökéletesen leírható és kiszámítható. A leírás olyan pontosan működik, hogy az Uránusz helyzetének a számítottól való eltéréseiből az 1840-es években egy ismeretlen bolygó létezésére következtettek. Miután az eltéréseiből a francia Le Verrier kiszámította az ismeretlen bolygó helyzetét, egy kellően jó távcsővel Galle Berlinben észlelte a Neptunuszt.<sup>1</sup>

Amíg a fizikában a kísérleti és az elméleti fizikusok versengő együttműködéséből a tudományterület sokat profitál, a kémiában a kísérletek dominálnak. Ennek oka, hogy a kémiában használt elméletek gyakran nem szolgáltatnak pontos számszerűsíthető eredményeket (itt nem a sztöchiometria szükségszerűen adódó számaira gondolunk), vagy ha vannak is alkalmazható matematikai összefüggések, azok olyan sok kisebb–nagyobb mérési bizonytalansággal terhelt paramétertől függenek, hogy a gyakorlatban nem érdemes alkalmazni őket. Így azt, hogy mi is lesz a kémiai folyamatok végeredménye a kísérletek elvégzésével gyakran egyszerűbb meghatározni, mint a megismert matematizálható összefüggések felhasználásával.

Ugyanakkor, a kémikus az elvégzett kísérletei mellett atomi szintű átalakulásokban gondolkodik. E modellben a reakciók során a molekulák kötése felszakadnak, és új kötésekkel összetartott molekulák alakulnak ki. E folyamatokat a termodinamika szerint a rendszer energiaszintjének (egész pontosan egy adott hőmérsékleten és nyomáson szabadentalpiájának) változása vezérli, addig változtatva a koncentrációkat, amíg a rendszer minimális energiaszintjére jutunk el, azzal a természetességgel, ahogy a patakvíz is a völgyben keresi az útját a legalacsonyabb helyzeti energiájú állapotot keresve (1. ábra).



**1. ábra.** Hazánk legnagyobb szintkülönbségű vizesése a Szinva patakon. A víz a legalacsonyabb helyzeti energiájú állapotot keresi.

A kvantummechanikát felhasználva az egyes mikrorendszerek energiája – közelítések árán – meghatározható, és napjaink számítástechnikai szintjén, továbbá az elméleti kémikusok fejlesztéseinek köszönhetően<sup>2</sup> ma már nagyméretű rendszerek kielégítően pontos számítása is lehetséges.

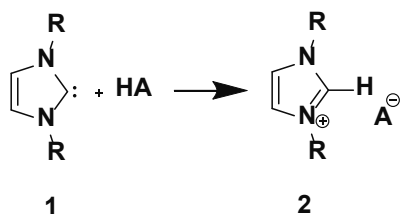
Ezen írás célja, hogy saját eredményeken keresztül bemutassam, hogy hogyan lehetséges a kellő gondossággal elvégzett számítási eredményeket felhasználva a kísérleti munkát orientálni, azaz a gyakorló kémikus számára hasznos következtetéseket szolgáltatni. A vizsgált vegyületek köre a periódusos rendszer közepéhez kötődve a szén-szilícium-foszförtartalmú elemorganikus vegyületekre terjednek ki, és kötészerkezetük szokatlan – éppen ezért érdekesek. A számítási módszerek részletes leírása – noha ez

\* Tel.: +36-1-463-3281; e-mail: nyulaszi@mail.bme.hu

nagyon fontos az eredmények megbízható voltának értékelése szempontjából – itt csak kivételes esetben kerül megemlítésre, azok az eredeti és minden esetben idézett dolgozatokban szerepelnek.

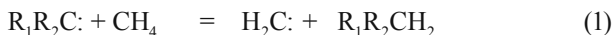
## 1. Tárgyalás

Vizsgálatainkban fontos szerep jutott a karbéneknek. Ezen szerves vegyületek kétértékű szenet tartalmazó hipovalens vegyületek.<sup>3</sup> Amíg a legegyszerűbb karbén a metilén (CH<sub>2</sub>) alapállapota triplétt,<sup>4</sup> és élettartama igen rövid – ugyanis etilénné dimerizál, 1991-ben sikerült az első szobahőmérsékleten stabil, röntgenszerkezettel is jellemzett, szingulett alapállapotú imidazol-2-ilidén alapvázal rendelkező (1, R: Adamantil – 2. ábra.) úgynevezett N-heterociklusos karbén (NHC) előállítására.<sup>5</sup> Az imidazólium-ilidén alapváz nagyon stabil szerkezetet eredményez, mely – a kétértékű szénatom magános elektronpárja miatt – kiemelkedően jó komplexképző és egyúttal szuperbázis, mely protonálva imidazólium só (2) ad. 1 komplexeinek,<sup>6</sup> és adduktjainak<sup>7</sup> különleges az elektroneloszlása, és ezért rendkívül érdekes kémiával, gyakran katalitikus hatással rendelkeznek. Az imidazol-2-ilidén szintézisét az elmúlt időben további stabil – a kétértékű szénen általában heteroatommal helyettesített – karbén előállítására követte.<sup>7,8</sup>

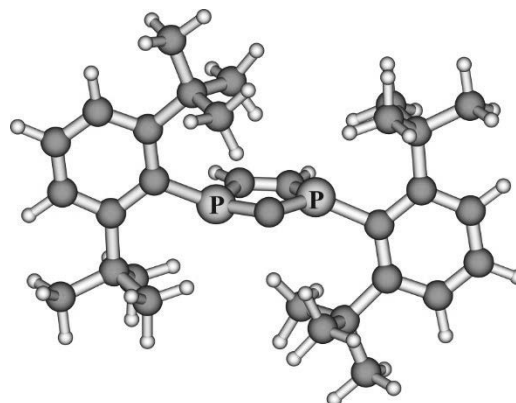


2. Ábra. Az erős bázis imidazólium-2-ilidén (1) és a protonálásával létrejövő imidazólium só (2), mely gyenge sav.

A karbén stabilizációját, további lehetséges stabil szerkezetek előrejelzési lehetőségeit vizsgálva, megállapítottuk, hogy az (1) izodezmikus reakció, mely az alapmolekula CH<sub>2</sub>-höz hasonlítja egy adott karbén

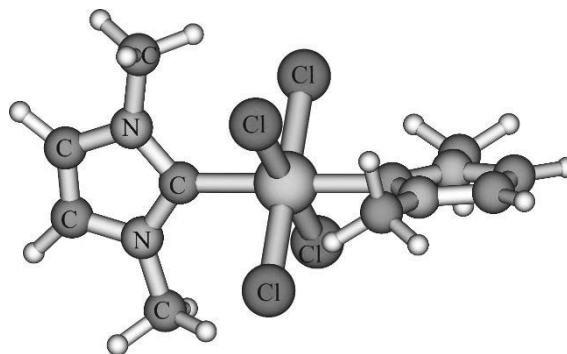


stabilitását, kiváló lineáris korrelációt ( $R^2 = 0.996$ ) mutat a karbén dimerizációs energiájával.<sup>9</sup> Az egyszerűen számítható reakció (1) felhasználásával<sup>10</sup> megjósoltuk 3 (3. ábra) stabilitását, ami az alapvetően piramisos szerkezetű háromértékű foszfort kilapító nagy térigényű szupermezitil csoportoknak köszönhető. Miután egy kooperációs partnerünk megpróbálkozott a szintézissel, de nem járt sikerrel, a célvegyület várható stabilitását és az előállíthatóságra tett javaslatot szokatlan módon egy összefoglaló munkában közöltük.<sup>11</sup> A foszforon szupermezitil csoportot tartalmazó P-heterociklusos karbént négy évvel később egy másik kutatócsoportnak sikerült valóban előállítania, igazolva javaslatunk helyességét.<sup>12</sup>



3. Ábra. Az imidazol-2-ilidén foszforanalógia (3). A foszforon található helyettesítő szupermezitil csoportoknál a szterikus hatás szempontjából nem jelentős p-Bu csoportok helyett hidrogént használtunk a számításokat gyorsítandó.

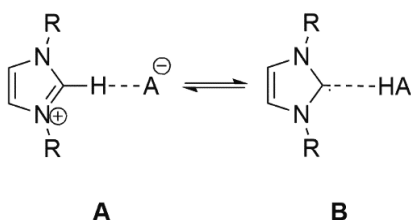
Mivel az NHC karbén kiemelkedő Lewis-bázis tulajdonsággal rendelkeznek, így feltételeztük, hogy ligandumként képesek semleges, hatos koordinációjú szilíciumvegyületek kialakítására a gyenge Lewis sav szilícium-tetrahalogénidekkel. Ilyen típusú vegyületek bár ismertek, de ritkák, noha a szilícium-tetrafluorid két ammóniával alkotott komplexét már 1812-ben leírta Davy.<sup>13</sup> Az imidazol-2-ilidén (1, R: Me) egy szilícium-tetrakloriddal képzett pentakoordinált szilíciumot tartalmazó adduktja ugyanakkor ismert volt, alátámasztva az adduktképzés lehetőségét.<sup>14</sup> Számításaink azt mutatták, hogy a 4. ábrán látható szilícium-tetraklorid két NHC-vel alkotott komplexe (4) stabil minimum a potenciális energia hiperfelületen, és számított disszociációs szabadentalpiája mintegy kétszerese<sup>15</sup> az ismert ammóniakomplexének. Mindez hasonlóan alakult a szilícium-tetrafluorid komplex esetén is. A fentiek alapján meggyőzően állíthatjuk, hogy a komplex előállítható.<sup>15</sup> Nagy örömünkre szolgált, hogy H. Roesky és munkatársai a szilícium-tetrafluorid komplex előállításáról és egykristály röntgenszerkezetéről szóló munkájukat három hónappal a mi közleményünk után ugyanabban a folyóiratban jelentették meg.<sup>16</sup>



4. Ábra. A szilícium-tetraklorid két 1,3-dimetilimidazólium-ilidénnel alkotott komplexének (4) számított szerkezete.

Az imidazólium-2-ilidén szuperbázis lévén a hozzátartozó sav az imidazólium kation, nagyon gyenge sav. Az imidazólium sók gyakran cseppfolyós halmazállapotúak, és így az ionos folyadékok<sup>17</sup> egyik legfontosabb osztályát képezik. Noha az ionos folyadékok lényeges jellemzője a kémiai inertesség, az imidazólium ionos folyadékok deprotonálását

erős bázis jelenlétében végrehajtott reakciókban feltételezték.<sup>18</sup> Ugyanakkor, az nem merült fel, hogy maga egy ionos folyadék NHC-ként viselkedne, más szóval azt korábban nem vizsgálták, hogy az ionos folyadék ellenionjának bázikussága bizonyos körülmények között elegendő lehet-e az imidazólium kation deprotonálásához az 5. ábra **B** típusú szerkezetét kialakítva. Az imidazol-2-ilidén egy vízmolekulával alkotott komplexét tanulmányozva (ez a számítás a gázfázisú állapotot, vagy jó közelítéssel egy apoláris oldószerben elkészített híg oldatot modellez) azt állapítottuk meg, hogy az imidazólium-hidroxid (az 5. ábrán **A** típusú) szerkezet nem optimálható, vagyis a hidroxid ion erősebb bázis, mint az imidazol-2-ilidén.<sup>19</sup>

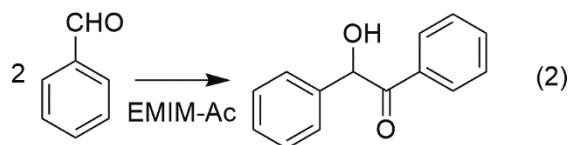


5. Ábra. Imidazólium só ionpárként (A) és NHC-sav adduktként (B).

Amennyiben azonban egy három vízmolekulából álló klasztert és az NHC adduktjait vizsgáljuk, **A** és **B** típusú szerkezet egyaránt optimálható, és energiájuk közel azonos. A vizek növekvő számával a **B** szerkezet relatív stabilitása egyre növekszik, így vizes oldatban az imidazólium-hidroxid irreverzibilisen képződik. A fentieket kooperációs partnerünk Dietrich Gudat NMR titrálással (a gyűrű C<sub>2</sub> szénatomja és H<sub>4,5</sub> protonjainak a jelét vizsgálva) igazolta.<sup>19</sup> Mindezeket túl számításainkkal sikerült a kevés víz jelenlétében (tömény imidazólium-hidroxid) lejátszódó lassú gyűrűfelynyílási reakció mechanizmusát is feltárni.<sup>19</sup>

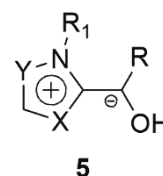
A hidroxidnál gyengébb bázis acetátion esetén az **A** és **B** szerkezetek optimálása egyaránt sikerrel járt, és ezek számított energiakülönbsége nagyon kicsi volt, továbbá az alkalmazott számítási szinteket változtatva megfordult. Annak megállapítására, hogy melyik számítási eredmény modellezi jól a valóságot, alapvetően két út lehetséges. Az egyik a számítási szint szisztematikus változtatása, mely olyan közelítő módszerek alkalmazását jelenti, melyek fokozatosan egyre kisebb elhanyagolásokat tartalmaznak - természetesen a felhasznált számítástechnikai kapacitás meredek növekedése árán. A másik lehetőség adekvát kísérletek elvégzése. Mi ez utóbbit választottuk, jelesül az 1-etil,3-metilimidazólium-acetát (EMIM-Ac) gőzeinek spektroszkópiái vizsgálatát. Ez az ionos folyadék a többihez képest viszonylag nagy tenzióval rendelkezik, és így gőzeit ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiával tudtuk tanulmányozni, amely egyértelműen a **B** szerkezet jelenlétét mutatta.<sup>20</sup> A tömegspektroszkópiás vizsgálat során az EMIM ionos folyadékokra jellemző 1-etil,3-metilimidazólium kation (111 amu) csúcs helyett az ebből protonvesztéssel előálló 110-es csúcs, és egyidejűleg az ecetsav (60 amu) csúcsa mutatta, hogy a tömegspektroszkópiás körülmények közötti nagy vákuumban a **B** szerkezet disszociációs termékei találhatóak meg a gőztérben.<sup>20</sup>

Amíg az EMIM-Ac esetén a gőzfázisban a karbén (illetve adduktja: **B**) megtalálható, magában az ionos folyadékban csak az ionokra jellemző NMR jelek észlelhetők. Mindez jól értelmezhető a kondenzált fázisban az ionok között föllépő kölcsönös Coulomb-kölcsönhatások stabilizáló szerepével. Noha így karbén jelenléte EMIM-Ac-ban nem mutatható ki, felmerült annak a lehetősége, hogy maga az ionos folyadék katalizátorként viselkedik-e a közismerten karbén-katalizálta benzoin kondenzációban (2). A reakció toluolban 60 °C hőmérsékleten 10% EMIM-Ac katalizátor jelenlétében 71%-os termeléssel végbemegy, mutatva ezen ionos folyadék karbén-organokatalitikus hatását.<sup>21</sup>



6. Ábra. Az EMIM-Ac katalizálta benzoin-kondenzáció (2), melyben új CC kötés jön létre.

A karbén katalizálta benzoin-kondenzáció mechanizmusára Breslow tett javaslatot 1958-ban. Katalizátorként a tiazólium sóból deprotonálással képződő 1,3-tiazol-2-ilidént tételte fel,<sup>22</sup> mely az aldehid elektronhiányos szénatomját megtámadja, és a keletkező addukton bekövetkező protonvándorlást követően kialakul a Breslow-intermedier (5), melyben a korábbi karbonil szén negatív parciális töltésű, és így nukleofilként egy második aldehiddel reagálva alakítja ki a végtermék benzoint (6. Ábra).

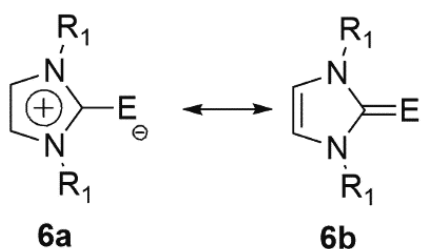


7. Ábra. A Breslow intermedier (5), melyben a reagens RCHO aldehidből származó szénatom negatív parciális töltésű.

A Breslow által javasolt mechanizmus mind a mai napig általánosan elfogadott,<sup>23</sup> és a Breslow által először vizsgált tiazólium (X: S, Y: CH) sók mellett, triazólium (X: NR<sub>2</sub>, Y: N) valamint imidazólium (X: NR<sub>2</sub>, Y: CH) prekursorok is használhatók a karbén kialakító bázis jelenlétében. A különböző NHC-k katalitikus hatékonysága eltérő, közülük általában a tiazólium sók a legaktívabbak. A különböző azólium sókból származó Breslow intermedierek stabilitását a kiindulási karbén + aldehid rendszer stabilitásához viszonyítva megállapítottuk, hogy a tiazol alapú rendszer esetén a Breslow intermedier (5) relatív stabilitása 15 kcal/molal nagyobb, mint az imidazólium alapú rendszer esetén.<sup>24</sup> Ez a különbség jól értelmezhető azzal, hogy a tiazol-2-ilidén stabilizációs energiája az (1) reakcióban (96.3 kcal/mol) kisebb az imidazol-2-ilidén karbén stabilizációs energiájánál (109.0 kcal/mol).<sup>9</sup> A Breslow intermedier (5) tekinthető a katalízisért felelős karbén hidroxikarbénal alkotott adduktjaként. Így érthető, hogy képződésének energiája –

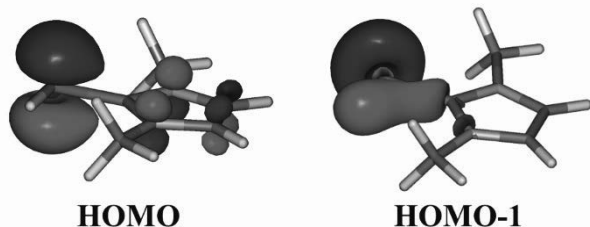
hasonlóan a karbén dimerizációs energiához<sup>9</sup> (lásd fent) - korrelál magának a karbénnek a stabilizációs energiájával, lehetőséget adva a különböző karbének organokatalitikus aktivitásának az egyszerű becslésére.

A Breslow intermedierhez hasonlóan negatívan polarizált szénatommal rendelkezik a szintén katalitikus érdekességgel rendelkező deoxi Breslow intermedier (**6**, E: CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)<sup>25</sup> is, mely NHC alkil- (vagy aril-)karbénnel alkotott adduktja.



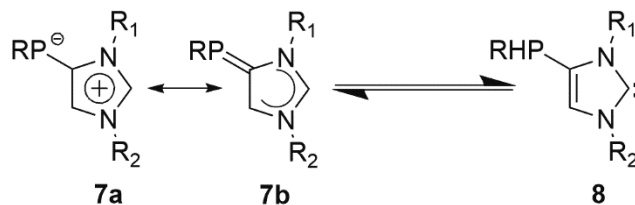
**8. Ábra.** A deoxi Breslow intermedier **6** (E: CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) és analógjai (E: NR, O, SiR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, PR, S).

Ezen szerkezet az aromásan stabilizált imidazólium típusú elektroneloszlással rendelkező rezonanciaszerkezet (**6a**) jelentős súlya miatt szintén negatív parciális töltésű szénatommal rendelkezik, így reakciókban erős C nukleofilként vesz részt. A fenti elektroneloszlásnak érvényesülnie kell olyan rendszerekre is, ahol E heteroatomot jelöl. Ezen molekulák felfoghatók az NHC és a megfelelő E heteroatom hipovalens vegyülete (N: nitrén, P: foszfinidén, Si: szililén) adduktjaként. Azt vizsgálándó, hogy a különböző heteroatomok (E) esetén a két rezonanciaszerkezet mekkora súllyal rendelkezik NRT (Natural Resonance Theory) számításokat végeztünk.<sup>26</sup> Amíg a könnyű heteroatomok (C,N,O) esetén az ilides (**6a**) határszerkezet súlya 20% körüli, a foszfor és kéntartalmú rendszereknél a két határszerkezet nagyjából egyforma súllyal rendelkezik, míg a szilícium esetén a „b” típusú szerkezet súlya mindössze 15%.<sup>26</sup> A foszforvegyület esetén mindez azt jelenti, hogy a molekula HOMO, és HOMO-1 pályái egyaránt jelentős magános pár karakterrel rendelkeznek (9. ábra). A fentiek összhangban vannak azzal, hogy **6** (E:PPh, R<sub>1</sub>:Mes) két boránnal képez komplexet.<sup>27</sup>



**9. Ábra.** **6** (E:PH, R<sub>1</sub>:Me) HOMO és HOMO-1 KS pályái. Érdemes megfigyelni, hogy a HOMO-ban a foszforatom p-pályájának nagy a súlya, ugyanakkor egy „p” atompályához képest deformált a gyűrű irányába, mutatva némi P=C karaktert.

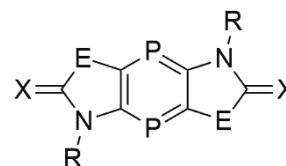
Amíg **6** az **1** NHC foszfinidénadduktjaként fogható fel, izomerje **7** (10. ábra) az 1,3-imidazólium-4-ildén (köznapin nevéen abnormális NHC - aNHC) foszfinidénadduktja. **7** elektroneloszlásának leírásában **7a** és a **7b** rezonanciaszerkezetek súlya szintén összevethető, mint **6** esetén.<sup>26</sup>



**10. Ábra.** aNHC foszfinidénadduktja **7** – ilides (**7a**), illetve P=C kötést tartalmazó (**7b**) rezonanciaszerkezetekkel, továbbá tautomerje (**8**), mely egy 4-es helyzetben foszfincsoporttal helyettesített NHC.

**7** érdekessége, hogy tautomerjénél (**8**) csak minimálisan adódott stabilabbnak számításaink szerint.<sup>26</sup> Ezzel összhangban **7** (R:Ph, R<sub>1</sub>:<sup>t</sup>Bu, R<sub>2</sub>: Me) imidazoltion prekursorból K-os redukcióval előállítható, és spektroszkópiailag karakterizálható volt.<sup>28</sup> Ugyanakkor további fém K-mal [12] korona-4 jelenlétében a 2-prototot megredukálva **8** anionjának K sója képződött.<sup>28</sup>

Az ikerionos **7** prekursorának előállítása során az imidazol gyűrű 4-es helyzetét aktiválva (BuLi segítségével) vitték be a foszfino csoportot. Ugyanígy, 4-es helyzet mellett az 5-ös pozíció is aktiválható, és ez lehetőséget biztosít egy triciklusos gyűrűrendszer kialakítására, melynek központi gyűrűje 1,4-difoszfabenzol (1,4-biszfoszfinin) egységet tartalmaz. 1,4-difoszfabenzolt csak instabil terméként oldatban sikerült korábban előállítani, így ezen aromás<sup>11</sup> gyűrű tulajdonságainak vizsgálata különleges érdekességgel bír. Korábbi munkáinkban megállapítottuk, hogy a P=C kötés konjugációs készsége szinte azonos a C=C kötéssel amint ezt az ismert összehasonlítható molekulák ionizációs energiáinak egyezése mutatja. Az analóg molekulák valamennyi ismert ionizációs energiája - mely a betöltött pályákra jellemző a Koopmans tétel<sup>29</sup> szerint - közel 0,2 eV tengelymetszetű és 0,974 meredekségű egyenes szerint korrelál r<sup>2</sup>=0.987 regressziós koeficienssel.<sup>30</sup> Amíg a C=C és a P=C betöltetlen rendszerek betöltött π-pályáinak energiája közel azonos, a π\*energiaszintek a konjugált rendszerekben résztvevő foszforatomok növekvő számával számottevő stabilizációt mutatnak,<sup>31</sup> és így a difoszfabenzolok és származékaik elektron felvételére és anion képzésére fokozottan hajlamosak kell legyenek. A fentiek ismeretében bonni kooperációs partnereink, Rainer Streubel csoportjában sikerült előállítani a 11. ábrán látható 1,4-difoszfabenzol imidazoltion egységekkel kondenzált triciklusos származékát **9** (X=S, R:Me, E: NMe illetve N<sup>t</sup>Bu)

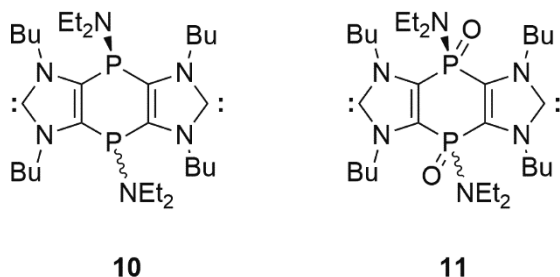


**11. Ábra.** Triciklusos 1,4-difoszfabenzol származékok (**9**), melyeket a Streubel csoportban szintetizáltak.

Várakozásainkkal összhangban a sík szerkezetű, minden gyűrűjében jelentős aromásságot mutató<sup>32</sup> rendszer elektronaffinitását mutatta, hogy a CV mérések során az egy elektron felvételét mutató redukciós hullám nem különíthető el a második elektron felvételétől, mutatva a keletkező dianion stabilitását (!), messzemenő összhangban számításainkkal.<sup>32</sup> A molekula LUMO-jában a foszforatomok nagy súllyal vesznek részt stabilizálva ezt az energiaszintet, s egyúttal az elektron felvételével kialakuló aniont és dianiont. Az alacsony energiájú LUMO-nak köszönhetően a triciklus könnyen ad cikloaddíciós reakciókat. Ezen cikloaddíciós reakciók közül kiemelkedő egy  $4\pi+2\sigma$  koncertikus reakció, mely során **9** (X=S, R:Me, E: N<sup>t</sup>Bu) egy dition  $\sigma$ -kötésért aktiválja, a reakció mechanizmusát tanulmányozó számításaink szerint.<sup>33</sup>

Az analóg tiazoltion kondenzált rendszer **9** (X=S, R:Bu, E: S) elektronaffinitása számításaink és a CV mérések alapján kissé még nagyobb, mint az imidazol-tion **9** (X=S, R:Me, E: N<sup>t</sup>Bu) analóg esetén. Ezen triciklusból P-alkilezéssel sikerült egy stabil és egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezetű aniont előállítani, mutatva a rendszer negatív töltéseket stabilizáló hatását.<sup>34</sup>

Számításaink szerint a bisz-karbén **9** (X: -, R: Me E: NMe, illetve S) stabilizációs energiája az (1) reakcióban nem csökken az imidazol-2-ilidénhez, illetve a tiazol-2-ilidénhez képest, így vélhető, hogy stabil karbénként viselkedne. Így lévén C és P donor egyszerre, ígéretes ligandum lenne koordinációs polimerek kialakítására. Sajnos **9** (X: -, R: Me E: N<sup>t</sup>Bu,) szintézise egyelőre nem járt sikerrel, ugyanakkor a bisz-karbén funkciót sikerült előállítani, a központi gyűrűben azonban három (**10**) illetve ötértékű (**11**) foszfort tartalmazó triciklusos rendszerek formájában (12. ábra).<sup>35</sup> Ezekben a gyűrűrendszerekben az aromásságot, illetve az (1) egyenlet stabilizációs energiáját vizsgáló számításaink szerint a karbénnek elektronszerkezetét nem érinti számottevően a molekula többi részének módosítása, és mindezzel összhangban a karbén réz és ezüstkomplexeit sikerült előállítani, igazolva a koordinációs kémiai várakozásokat.<sup>35</sup>



12. Ábra. Triciklusos bisz-karbének három- (**10**), illetve ötértékű (**11**) foszforral a központi hattagú gyűrűben.

A fentiekben bemutatott példák alapján bizakodunk abban, hogy a számításainkkal jellemzett további difoszfaben-zolok, szintézise sikerrel jár, és tulajdonságaik valóban a várakozásainknak meg fognak felelni. Bizakodunk továb-

bá abban is, hogy e cikket elolvasva sikerült képet adni az elméleti kémiai megközelítés hasznosságáról a kémiai gyakorlat számos területén.

### Köszönetnyilvánítás

A szerző kiemelt köszönetet mond Veszprémi Tamásnak, Nagy Józsefnek, és Réffy Józsefnek, akik a korábbi Szervetlen Kémia Tanszéken szakmai illetve oktatói pályafutását elindították. Hálas köszönetét fejezi ki továbbá Hargittai Istvánnak, Hargittai Magdolnának, Horvai Györgynek, Huszthy Péternek, Joó Ferencnek és Pukánszky Bélának, akik az MTA levelező taggá jelöléskor aláírásukkal támogatták. Sokat jelentett számomra az évek során Pokol György barátsága. Köszönettel tartozom a BME Szervetlen és Analitika Tanszéken illetve a volt Szervetlen Kémia Tanszéken dolgozó valamennyi munkatársaknak, közülük különösen kiemelném Bakk István, Benkő Zoltán, Buzsáki Dániel, Fekete Csaba, Forró Anna, Gyűjtő Imre, Hajgató Balázs, Hollóczki Oldamur, Kárpáti Tamás, Kelemen Zsolt, Kovács Ilona, Makkos Eszter, Mikeházi Antal, Mokrai Réka, Oláh Julianna, Soós László, Szabó Gergő, Szieberth Dénes, Szűcs Rózsa, Terleczy Péter, Varga Zoltán nevét.

További köszönet illeti kooperációs partnereket: Joachim Heinicke Greifswald, Paul von Rague Schleyer Erlangen, Edgar Niecke Bonn, John Nixon Sussex, Dietrich Gudat Stuttgart, Rainer Streubel Bonn, Barbara Kirchner Bonn, Rudi Pietschnig Kassel, Manfred Regitz Kaiserslautern, Muriel Hissler Rennes, Regis Reau Rennes, Frank Uhlig Graz, Christian Müller FU Berlin, Klemens Massonne BASF – Ludwigshafen(Rh), Alberto Modelli Bologna, Bombicz Petra, Holczbauer Tamás, ifj. Nagy József, Kóczelné Székely Edit. Az általuk végzett/vezetett kísérleti munkák nélkül az eredmények sokkal szegényesebbek lettek volna.

### Hivatkozások

1. <https://www.britannica.com/place/Neptune-planet/Neptunes-discovery>
2. E helyütt kiemelendők a Kállay Mihály vezette kutatócsoport nemzetközi szinten is magasan jegyzett eredményei, melyek az akadémiai szférában ingyenesen használható programcsomagban elérhetőek. <https://www.mrcc.hu/>
3. Mint sok más kémiai fogalom esetén „kétértékű” pontos definíciója nehezen adható meg. Azon kívül, hogy mindössze két atomhoz kapcsolódik a szén, a definícióhoz gyakran teszik hozzá a hajlott szerkezetet.
4. McKellar, A. R. W.; Bunker, P. R.; Sears, T. J.; Evenson, K. M.; Saykally, R. J.; Langhoff, S. R. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5251–5264. <https://doi.org/10.1063/1.445713>; Yamaguchi, Y.; Sherrill, C. D.; Schaefer, H. F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7911–7918. <https://doi.org/10.1021/jp953150i>; Császár, A. G.; Leininger, M. L.; Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10631–10642. <https://doi.org/10.1063/1.1573180>
5. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363. <https://doi.org/10.1021/ja00001a054>

6. Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24–25), 5451–5457. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.099>;  
Diez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3612–3676.  
<https://doi.org/10.1021/cr900074m>
7. Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510* (7506), 485–496.  
<https://doi.org/10.1038/nature13384>
8. Diez-Gonzalez, S. *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*; Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2011.  
<https://doi.org/10.1039/9781849732161>
9. Nyulászi, L.; Veszprémi, T.; Forró, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3127–3129.  
<https://doi.org/10.1039/b003588m>
10. A célvegyület stabilizációs energiáját összehasonlítva a már ismert stabil karbénkével, melyek mind meghaladták a 90 kcal/mol-t.
11. Nyulászi, L. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229–1246. <https://doi.org/10.1021/cr990321x>
12. Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700–1703.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200462239>
13. Davy, J. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **1812**, *102*, 352–369.  
<https://doi.org/10.1098/rstl.1812.0020>
14. Kuhn, N.; Kratz, T.; Bläser, D.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245–250.  
<https://doi.org/10.1002/cber.19951280307>
15. Hollóczki, O.; Nyulászi, L. *Organometallics* **2009**, *28*, 4159–4164.  
<https://doi.org/10.1021/om9002768>
16. Ghadwal, R. S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Tavcar, G.; Merkel, S.; Stalke, D. *Organometallics*, **2009**, *28*, 6374–6377.  
<https://doi.org/10.1021/om9007696>  
A teljesség kedvéért megjegyzendő, hogy – noha munkánk megjelenése előtt közlemény valóban nem jelent meg a vizsgált vegyületről, egyezésben az irodalomkutatásunkkal – a Cambridge-i szerkezeti adatbázisban 1997-ben az első NHC-t is szintetizáló Arduengo és munkatársai regisztráltak egy hexakoordinált SiX<sub>4</sub>(NHC)<sub>2</sub> adduktot (CCDC 611491), amire a közleményünk elektronikus megjelenésekor hívták fel a figyelmünket. Az *Organometallics* főszerkesztőjével, és Arduengoval való egyeztetés után a közleményünkhöz hozzáfűztünk egy Note added after ASAP publication megjegyzést, melyben Arduengoék munkájára mint „private communication to the Cambridge Crystallographic Data Base 1997” hivatkozunk. Herbert Roesky szintetikus munkájában csak a mi munkánkra hivatkozik, az Arduengo-féle röntgenszerkezetet nem említi.
17. Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.  
<https://doi.org/10.1021/cr1003248>
18. Parvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665.  
<https://doi.org/10.1021/cr050948h>
19. Hollóczki, O.; Terleczy, P.; Szieberth, D.; Mourgas, G.; Gudat, D.; Nyulászi, L. The Hydrolysis of Imidazole-2-ylidenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 780–789.  
<https://doi.org/10.1021/ja103578y>
20. Hollóczki, O.; Gerhard, D.; Massonne, K.; Szarvas, L.; Németh, B.; Veszprémi, T.; Nyulászi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004–3009.  
<https://doi.org/10.1039/c0nj00380h>
21. Kelemen, Z.; Hollóczki, O.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Organic and Biomolecular Chemistry* **2011**, *9*, 2634–2640.  
<https://doi.org/10.1039/c1ob05639e>
22. Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, *80*, 3719–3726.  
<https://doi.org/10.1021/ja01547a064>
23. Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307–9387  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00060>  
Megjegyzendő, hogy szemben az eredeti javaslattal, melyben Breslow a karbén explicit képződését tételte fel, a közelmúltban Hollóczki (S. Gehrke, S.; Hollóczki, O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 16395–16398  
<https://doi.org/10.1002/anie.201708305>) s felvetette, hogy a katalitikusan aktív Breslow intermedier képződéséhez magának a karbénnek a keletkezése nem szükséges.
24. Hollóczki, O.; Kelemen, Zs.; Nyulászi, L. On the Organocatalytic Activity of N-Heterocyclic Carbenes: Role of Sulfur in Thiamine *J. Org. Chem.* 2012, *77*, 6014–6022.  
<https://doi.org/10.1021/jo300745e>
25. A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurz, F. Glorius *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8412–8415  
<https://doi.org/10.1002/anie.201103555>
26. Kelemen, Zs.; Streubel, R.; Nyulászi, L. Zwitterionic Carbene adducts and their Carbene Isomers. *RSC Advances* **2015**, *5*, 41795 – 41802  
<https://doi.org/10.1039/C5RA07039B>
27. Arduengo III, A. J.; Carmalt, C. J.; Clyburne, J. A. C.; Cowley, A. H.; Pyati, R. *Chem. Commun.*, **1997**, 981–982.  
<https://doi.org/10.1039/a700296c>
28. P. K. Majhi, G. Schnakenburg, Z. Kelemen, L. Nyulaszi, D. P. Gates, R. Streubel *Angew. Chem Int. Ed.* **2013**, *52*, 10080–10083.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201304431>
29. Koopmans, T. *Physica* **1934**, *1*, 104–113.  
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
30. Nyulászi, L.; Veszprémi, T.; Réffy, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4011–4015.  
<https://doi.org/10.1021/j100118a015>
31. Modelli, A.; Hajgató, B.; Nixon, J. F.; Nyulászi, L. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, *108*, 7440–7447.  
<https://doi.org/10.1021/jp0480596>
32. Koner, A.; Pfeifer, G.; Kelemen, Z.; Schnakenburg, G.; Nyulaszi, L.; Sasamori, T.; Streubel, R. 1,4-Diphosphinines from Imidazole-2-thiones *Ang. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9231–9235.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201704070>
33. Koner, A.; Kelemen, Z.; Schnakenburg, G.; Nyulaszi, L.; Streubel, R. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1182–1184  
<https://doi.org/10.1039/C7CC09349G>
34. Begum, I.; Schnakenburg, G.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L.; Boeré, R. T.; Streubel, R. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13555–13558.  
<https://doi.org/10.1039/C8CC08158A>
35. Rauf Naz, N.; Schnakenburg, G.; Mikeházi, A.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L.; Boeré, R. T.; Streubel, R. First Janus bis(NHC)s tuned by heteroatom-bridge oxidation states *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 2646–2649.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC08468A>

## Computational wandering among molecules and reactions

This paper describes a series of computational studies for a detailed understanding of the electronic structures of mainly low coordinated molecules, including carbenes, silylenes, phosphinidenes, and further low coordinate phosphorus species. By using the general chemical understanding achieved, and also having the specific computational results on the particular structures, including stability, electron distribution and even spectral properties, we were able to make predictions, and also set up research directions for experimentalists. In agreement with our predictions, new compounds were synthesized, and previously unexplored reactivity was also proven.

In particular we predicted by a careful comparison of computed stabilization energies in reaction (1) with experimentally realizable species the synthesizability of an unprecedented P-heterocyclic carbene (**3** – Figure 3). The key stabilizing effect was the P-substituent bulky supermesityl group, which flattens the phosphorus, pyramid increasing the  $\pi$ -donation toward the divalent carbon. A further experimentally realized example was the hypervalent hexacoordinate  $\text{SiX}_4(\text{NHC})_2$  adduct (**4 X: F, Cl** – Figure 4). Our prediction on the synthesizability was based on the calculated dissociation energy of the adduct, which exceeded significantly that of the known ammonia analogue  $\text{SiX}_4(\text{NH}_3)_2$ .

Furthermore, we investigated acid – base equilibria between the superbases N-heterocyclic carbene (**1**) and weak acids as shown in Figure 5. Interestingly, with a single water molecule only the **A** type carbene-water adduct type structure (Figure 5) could be optimized, indicating that a single hydroxide ion is a stronger base than the NHC. However, the **B** type structure became more stable with the increasing number of water molecules, since a water cluster is a stronger acid than a single water molecule. All these results could be substantiated by NMR spectroscopic investigations, showing a significant shift of the proper  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR signals upon dilution. In case of the NHC-acetic acid system both **A** and **B** type structures could be optimized, and have similar energies, the ordering of the relative stability depending on the level of the theory applied. Finally, photoelectron spectroscopic and mass spectrometric investigations of EMIM-Ac vapours revealed the presence of carbene, but not imidazolium ion in the gas phase. To the contrary, in solution, only the ion pair structure can be detected, due to the mutual stabilizing interactions of the ions with opposing charges. Nevertheless, the carbene organocatalytic activity of EMIM-Ac in the benzoin condensation (2) could be proved experimentally, together with a computational evaluation of the reaction mechanism.

The key step in reaction (2) is the formation of the “Breslow-intermediate **5**”, which is characterized by a reactive nucleophilic center at the original carbonyl C atom. Extending our studies toward other stable carbene catalysts than imidazole-2-ylidene, we have shown the particular stability of the thiazole-2-ylidene based Breslow intermediate (**5 X: S, Y: CH**). The increased stability of the thiazole-based **5** is in accordance with the reduced stability of the catalyst carbene itself, and it is also responsible for the known high catalytic activity of this particular carbene. Altogether, the catalytic activity of a given carbene in the benzoin condensation can be predicted by calculating the stabilization energy in reaction (1).

Exchanging the RCOH (hydroxycarbene) unit in **5** by a phosphinidene fragment leads to **6** (E: PR), with a high weight of the zwitterionic (**6a**) resonance structure. Explaining that this particular phosphorus compound was shown to coordinate two boranes. Interestingly, not only **6** (E: PR), but also its isomer **7** exhibits comparable weight of the double bonded and ylidic resonance structures (Figure 10) according to the NRT analysis, furthermore, it was shown to be in a tautomeric equilibrium with the phosphine substituted carbene **8**.

The synthetic strategy toward **7** (which was developed in the Streubel group in Bonn) could be further developed leading to the tricyclic **9-11** with the highly interesting 1,4-diphosphabenzene central ring system. The information on diphosphabenzene, in general is very limited, and from 1,4-diphosphabenzene only a single and very unstable example was reported. We have shown before that with the increasing number of dicoordinate phosphorus atoms in the aromatic ring system the electron affinity is highly increasing, thus **9** should easily form anions. Indeed, cyclic voltametry has shown, a facile formation of even dianions from **9** (E: NMe), and even more easily from **9** (E: S). The high electron demand of this ring system facilitates bond activation, and it was possible to observe an unusual  $\sigma$ -bond activation by splitting the S-S bond of a dithione. Our calculations showed that this particular reaction follows a concerted pathway. The potential of this interesting tricyclic system was shown by the formation of carbenes **10** and **11**, both exhibiting similar stabilization energies in reaction (1) as the parent **1**.

We sincerely hope that the examples presented here convincingly illustrated the potential of computational chemistry to aid the experimental work.

# Membránszűrővel visszaforgatható homogén organokatalizátorok előállítása és alkalmazása<sup>†</sup>

KISSZÉKELYI Péter\*, NAGY Sándor, FEHÉR Zsuzsanna, HUSZTHY Péter és KUPAI József\*

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szent Gellért tér 4., 1111 Budapest, Magyarország*

## 1. Bevezetés

Tekintve, hogy a kémiai folyamatok több mint 90 százalékában alkalmaznak katalizátorokat, a katalízis megjelenése kétségtelenül nagy hatással volt a vegyiparra, ahol lehetővé tette a gazdaságos és egyben szelektív gyártási folyamatok megvalósítását. A katalízisnek köszönhetően jelentős mennyiségű energiát és erőforrást takarítunk meg, miközben számottevően kevesebb hulladékot termelünk. A katalizátorok területének piaci növekedését a végfelhasználói iparágak növekvő igénye vezérli, és 2025-re a globális katalizátorpiac értéke várhatóan eléri a 35,63 milliárd USA dollárt.<sup>1</sup> Következésképpen, a terület további fejlesztése és a jelenlegi kihívások megoldása kulcsszerepet játszik a gazdaságos és fenntartható folyamatok kialakítása során. Definíció szerint a katalizátor nem vész el a reakcióban, de aktivitásának csökkenésével és degradációjával számolnunk kell. További gyakori probléma a katalizátor elvesztése a reakció feldolgozása során. Ennek értelmében, az alkalmazott katalizátor mennyiségét és annak veszteségét is minimalizálni érdemes.<sup>2</sup>

Az organokatalizátorok rendszerint kisméretű, fématomot nem tartalmazó szerves molekulák, amelyek képesek megnövelni különböző kémiai átalakulások reakciósebességét. A terület az ezredfordulót követően lett igazán felkapott, amikor *List és munkatársai*, illetve *MacMillan és kutatócsoportja* publikálták eredményeiket.<sup>3,4</sup> Míg előbbiek megmutatták, hogy a kisméretű szerves molekulák képesek utánozni az enzimeknél megfigyelt katalitikus aktivitást és mechanizmust, addig utóbbiak megalkották az organokatalízis fogalmát és egy általános aktiválási módot is bemutattak, ami több szerves kémiai átalakítás során is alkalmazható. A preparatív kémikusok korán felismerték az előnyöket, amiket az organokatalízis területe nyújthat a laboratóriumi munka során. Az alacsonyabb költség, könnyű hozzáférhetőség, nehézségek nélküli alkalmazás, ami nem igényel speciális eszközöket vagy körülményeket, és a számos új módosítási lehetőség mind hozzájárult ahhoz, hogy mára több kutatócsoport is foglalkozik a területtel. A könnyen elérhető eredmények után az organokatalizátorok hátrányait is lassan kiismerték, ami új kutatási területek megjelenését eredményezte. Azonban továbbra is gyakran tapasztalt problémák a magas katalizátortöltet és a hosszú

reakcióidő. A hatékonyabb organokatalitikus kémiai átalakítások keresése során kiemelt figyelmet nyert az organokatalizátorok visszaforgatása és újrafelhasználása.<sup>5,6</sup>

Az alacsony energiaigényű membrán-alapú elválasztások fenntarthatónak bizonyultak, továbbá a méretnövelésük, illetve folytonos és hibrid rendszerekben történő alkalmazásuk aránylag egyszerű.<sup>7,8</sup> Figyelembe véve a közelmúltban elért fejlődést mind a zöldebb organokatalitikus eljárások, mind pedig a környezetbarátabb membránfolyamatok terén, munkánk során a membránszűrővel visszaforgatható új organokatalizátorok alkalmazását vizsgáltuk. Elképzelésünk szerint a membránszűrővel visszaforgatható organokatalizátorok lehetőségeit tovább bővítve, ez a terület különösen hasznossá válhat a szerves kémikusok kezében, nem csak az akadémiai közegben, de akár az iparban is.

### 1.1 Az organokatalizátorok visszaforgatása: homogén vs. heterogén

A vegyipart tekintve elmondható, hogy az organokatalizátorok alkalmazása ipari folyamatokban még mindig nem jelentős. Azonban, ha figyelembe vesszük az akadémiai kutatók által elért eredményeket és az organokatalizátorok alkalmazásának potenciális előnyeit, nyilvánvalóvá válik miként járulhat hozzá ez a terület értéknövelt ipari termékek gyártásához. Az alkalmazott katalizátor mennyisége és ára között alapvető ellentét nem hagy számunkra más választást, mint a katalizátorok visszaforgatását, amit a jelenleg uralkodó ipari szemlélet erősen támogat: fenntartható mérnökség és zöld kémia. Mivel az organokatalizátorok elsősorban kisméretű szerves molekulák, így azok első képviselői homogén katalizátorok voltak, de a heterogén változatok is hamar követték őket. Mára mindkét változat visszaforgatására találunk sikeres megoldást, habár a katalizátorok újrahasznosítása még mindig további fejlesztést igényel.<sup>9</sup>

Az organokatalizátorokat klasszikusan homogén katalizátorként alkalmazták és azok kromatográfiás visszaforgatása természetesen gond nélkül megvalósítható. Azonban ez a módszer normál körülmények között egyértelműen csak laboratóriumi méretben alkalmazható, mivel nem felel meg a fenntartható gyártási folyamatok esetén állított elvárásoknak.

<sup>†</sup> Kisszékellyi Péter azonos című PhD értekezéséhez kapcsolódó Tézisfüzet alapján készült.

\* Tel.: +36 1 463 1277; fax: +36 1 463 3297; e-mail: jkupati@mail.bme.hu, pkisszekelyi@mail.bme.hu



Napjainkban a legtöbb ipari katalitikus folyamat kétfázisú rendszerben történik, ahol a katalizátor heterogén. Habár az aktivitásuk és szelektivitásuk gyakorta alacsonyabb, mint a megfelelő homogén társaiké, a heterogén katalizátorok jelentős előnyöket nyújtanak, úgy, mint a könnyű elválasztás a reakcióelegytől, ami kiváló újrafelhasználást tesz lehetővé. Jóllehet az aktivitást és a szelektivitást tekintve a homogén katalizátorok gyakorta bizonyulnak hatékonyabbnak, de esetükben a katalizátor ismételt felhasználása és a termék elválasztása állít kihívást az ipar szempontjából alkalmas folyamatok fejlesztése során.<sup>10</sup>

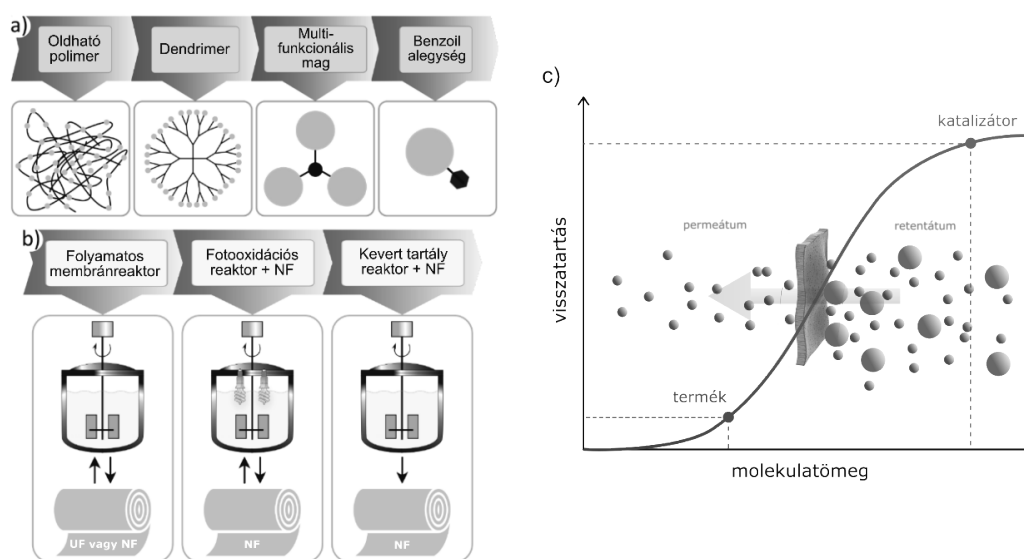
A homogén organokatalizátorok reakcióelegyből történő visszanyerésére egy gyakran alkalmazott módszer azok heterogénné alakítása, amit vagy a homogén katalizátor kicsapásával vagy eleve heterogén katalizátor alkalmazásával lehet elérni.<sup>11</sup> Az organokatalizátorok rögzítése rendszerint problémamentes, mindazonáltal a rögzítés módjának nagy hatása van a katalizátor aktivitására: mind a katalitikus egységek és az inaktív részek aránya, mind az őket összekötő távtartó fontos szerepet játszik. A szilárd–folyadék fázisválasztás mellett, a folyadék–folyadék fázisválasztás is egy gyakran alkalmazott módszer.

## 1.2 Homogén organokatalizátorok visszaforgatása membránszűréssel

Mivel az elválasztási folyamatok a töke és a fenntartási költségek 40–70%-át teszik ki, továbbá az energiaigényük megegyezik a globálisan előállított energia 15%-ával, egyértelmű, hogy kiemelt szerepet töltenek be a vegyiparban. A tradicionális elválasztási technikákhoz képest (desztilláció, extrakció, bepárlás, adszorpció, kromatográfia stb.) a membrántechnológiák előnyösebbek lehetnek, tekintve azok alacsony karbonlábnyomát, könnyű méretnövelhetőségét és kis térigényét. A termikus folyamatokhoz viszonyítva kevésbé energiaigényesek, mert a legtöbb esetben nincs szükség fázisátalakításra és viszonylag enyhe körü-

mények között üzemelnek. A számtalan vonzó tulajdonságának köszönhetően a membránszeparáció területe jól fejlett és széleskörűen alkalmazott az iparban.<sup>12</sup> A szerves oldószeres nanoszűrés (angolul organic solvent nanofiltration, OSN) képes nyomásgradiens alkalmazásával elválasztani 50–2000 Da közötti molekulákat. Az OSN folyamatok hatékonysága figyelemre méltó fejlődésen ment keresztül, mert kis elválasztási mérethatárt és nagy permeációt biztosít, ezáltal is elősegítve az OSN ipari rendszerekben történő széleskörű elterjedését. Az OSN fenntarthatósága alapos vizsgálaton esett át, és a környezetbarátabb membránkészítéstől a hatékonyabb folyamattervezésen keresztül a méretnövelésig, a környezetkímélő oldószerálló elválasztási folyamatok terén jelentős fejlődést értek el. Következésképp, az OSN egy fenntartható visszaforgatási technika a homogén katalizátorok számára. Jóllehet, a katalizátor permeátumba történő szivárgása és az ebből fakadó konverzió-, illetve szelektivitás-csökkenés komoly nehézségeket okozhatnak.<sup>7,8,13</sup>

A homogén organokatalizátorok membrán-alapú elválasztását elsőként *Kragl és munkatársai* valósították meg, amit a terület gyors fejlődése követett.<sup>14,15</sup> Mivel az elválasztás hatékonysága nagyban függ (i) a katalizátor és egyéb komponensek molekulatömege közötti különbségtől, és (ii) a katalizátor abszolút retenciójától a membránon, rendszerint szükséges a kisméretű katalizátorok molekulaméret-növelése (MWE). Hogy az előbb említett elvárásoknak megfeleljenek, a katalizátorok molekulaméret-növelése megvalósítható oldható polimerekbe történő ágyazással, dendrimerekkel való összekapcsolással, többfunkciós magok polialkilezésével történő rögzítéssel, vagy benzoil alegységhez történő kötéssel (*1.a ábra*). Ezeket a szintetikus módszereket különböző konfigurációjú rendszerekben valósították meg (*1.b ábra*). Az *1.c ábrán* egy optimális OSN katalizátor visszaforgatása látható, ahol a katalizátor molekulatömege többszöröse a termékének. A szűrési folyamat során a katalizátor a retentátumban halmozódik fel.

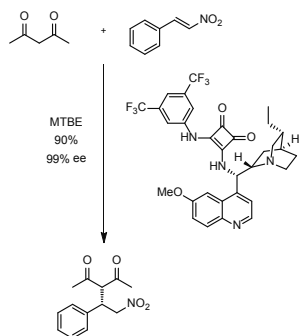


**1. ábra.** Homogén organokatalizátorok membránszűrése: (a) organokatalizátor molekulaméret-növelési módszerek, (b) a hibrid folyamatok során alkalmazott reaktortípusok és (c) optimális szerves oldószeres nanoszűrés (OSN) visszaforgatás nagyobb méretű katalizátorral. UF: ultraszűrés, NF: nanoszűrés

### 1.3. Cinkona-alapú organokatalizátorok alkalmazási lehetőségei

Habár a katalizátorok szintetikus módosítása, beleértve a kovalens és nem-kovalens módszereket is, lehetővé teszi az organokatalizátor hatékony visszanyerését, a katalizátor szerkezetében végzett módosítások hátrányosan befolyásolhatják azok aktivitását. Ennek értelmében a szerkezetmódosítást követően a katalitikus aktivitás igazolása elengedhetetlen. Munkánk során elsősorban hidrogénkötés donor organokatalizátorokkal foglalkoztunk. Ezen vegyületek számos C–C és C–heteroatom kötés kialakítására képes reakcióban alkalmazhatók. Sokszor alkalmazzák őket bifunkcionális organokatalízis (kettős aktiválás) során és a cinkona váz egy gyakran társított organokatalizátor-szerkezet. Csavart szerkezetüknek, több sztereocentrumuknak, a számtalan módosítási lehetőségnek, az erősen bázikus nitrogénatomnak és a H-kötés donor csoportnak köszönhetően, a cinkona-alapú organokatalizátorok egy kivételes családot alkotnak, amely esetén a pszeudoenantiomer képviselők (a katalitikus aktivitás szempontjából érdekes kiralitáscentrumban ellentétes konfigurációval rendelkező diasztereomerek) is könnyen hozzáférhetőek. Tehát az alap cinkona váz már önmagában is bifunkcionális, mivel a 9-es helyzetben lévő hidroxilcsoport, vagy más H-kötés donor csoport (tiokarbamid, négyzetamid stb.) ebben a pozícióban, képes az elektrofilek aktiválására, míg a kinuklidin nitrogénatom H-kötés akzeptorként a nukleofilek aktiválásáért felelős.<sup>16</sup>

A C–C kötés kialakítására képes reakciók közül a *Michael*-addíciós reakció katalizálására gyakran alkalmaznak bifunkcionális H-kötés organokatalizátorokat. Egy klaszikus példaként említhetjük a cinkona-négyzetamid által katalizált pentán-2,4-dion és *transz*- $\beta$ -nitrosztírol (2. ábra) reakcióját.<sup>17</sup> Elmondható, hogy a *Michael*-addíció egy kivételes reakció a módosított szerkezetű katalizátorok aktivitásának igazolására, mivel a *Michael*-adduktok rendszerint gyorsan, kimagasló termeléssel és jó szelektivitással képződnek. Továbbá nincs szükség speciális reakciókörülményekre, sokféle oldószer alkalmazható és a *Michael*-donorok számos képviselője megvásárolható. A H-kötés donor egységek fontosságát a *Michael*-reakció mellett az indol származékok cinkona-katalizálta hidroxilalkilezési reakciójában is megmutatták.<sup>18</sup>



2. ábra. Cinkona-négyzetamid H-kötés donor típusú organokatalizátor által katalizált pentán-2,4-dion és *transz*- $\beta$ -nitrosztírol *Michael*-addíciós reakciója.

### 1.4. Elektrokémiai oxidáció TEMPO katalizátorral

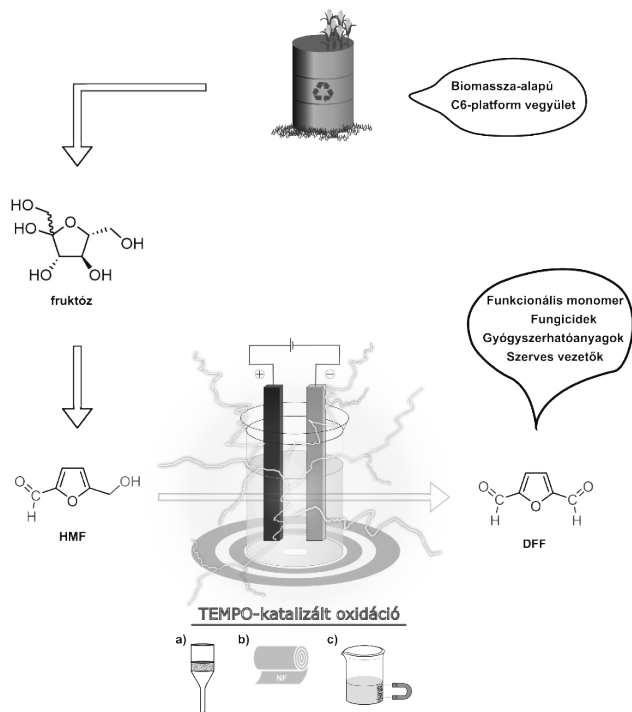
Mivel a (szerves) kémia, egyszerűen fogalmazva, alapvetően az elektronok hozzáadására és elvételére épül, az anyag egyszerűen elektromos áramon keresztül történő manipulálása különösen vonzó lehetőség. Habár az elektrokémia alapvető felderítése az 1830-as években kezdődött, az átlagos szerves kémikusok évtizedeken keresztül félreseperték ezt a területet, mondván, hogy az alkalmazatlan, illetve nem eredményes. Köszönhetően a rohamos ütemben fejlődő elektrokémiai készülékeknek és az elektródok bővülő hozzáférhetőségének, napjainkban a szerves elektrokémiai szintézis reneszánszát éli. Ahogy a felhasználóbarát elektrolizáló berendezések az átlagos kémikusok számára is elérhetővé válnak, úgy az elektrokémia alkalmazása a szerves kémia minden területén gyorsan terjed.<sup>19,20</sup>

Az elektrokémiai rendszerek képesek környezetbarát alternatívát nyújtani az érzékeny vegyületek oxidációjára. A nagyszámú változtatható reakcióparaméternek köszönhetően, mint pl. az elektród, illetve az elektrolit minősége, áramerősség, feszültség stb., és a választható reakcióvezetési módnak (állandó áramerősség vagy feszültség), az elektrokémiai reakciók szelektivitása finoman hangolható. Továbbá, amennyiben megújuló energiaforrást és újrahasznosítható katalizátor/elektrolit rendszert használunk, úgy fenntartható szerves elektrokémiai módszereket valósíthatunk meg.

Napjainkban kiemelt figyelmet fordítunk a nem megfelelően felhasznált és limitált mennyiségű fosszilis erőforrásokra, a gyorsan növekvő szén-dioxid kibocsátásra és a folyamatosan növekedő energiaigényre. A biomassza-alapú kémiai platformok alkalmazása, különösképp a mezőgazdasági hulladék felhasználása, biztató előrehaladást mutat. A lignocellulóz-alapú biomassza értéknövelt kémiai alapanyagokká történő katalitikus átalakításával egy megújuló, karbonsemleges nyersanyagforrást hozhatunk létre, amely a főként nyersolajra és földgázra épülő vegyipar számára egy fenntartható alternatíva lehet.<sup>21</sup>

A furán származékok közül, az 5-hidroximetilfurfurol (HMF) egy ígéretes szénhidrát-alapú C6 építőelem, ami kiemelt figyelmet nyert az utóbbi időkben (3. ábra).<sup>22</sup> A HMF egy természetben is előforduló vegyület, ami hexózok sav-katalizálta dehidratációjával nyerhető, és 2024-re a folyamatosan bővülő piacának értéke várhatóan eléri a 61 milliárd USD-t.<sup>23</sup> Vegyipari alapanyagként a HMF átalakítható számos értékes vegyületté. A dialdehid származék, a 2,5-diformilfuran (DFF), egy különösen hasznos származéka a HMF-nek, mely számos ígéretes felhasználási területtel rendelkezik. A DFF-t leggyakrabban a HMF primer hidroxilcsoportjának oxidációjával állítják elő, és a CHO csoport reaktivitását figyelembe véve a szelektivitás kulcsfontosságú szerepet tölt be a szintézis során. A szakirodalomban igen kevés példa található a dialdehid HMF-ből történő elektrokémiai oxidációjára.

A közvetlen elektrolízis mellett, a nitroxid gyökök gyakran alkalmazott katalizátorai a primer és szekunder alkoholok közvetett oxidációjának.<sup>24</sup> Különösképp, a 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO) és azok származékai sokat használt oxidálószeres ipari és laboratóriumi környezetben is.



**3. ábra.** Biomassza-alapú HMF újrahasznosítható TEMPO katalizálta elektrokémiai oxidációja; katalizátor visszanyerése (a) mikroszűréssel, (b) nanoszűréssel és (c) mágneses elválasztással.

Az aktív komponens képződése a stabilis nitroxid gyökből egyéb kémiai oxidálószer alkalmazása nélkül elektrokémiai körülmények között történik.<sup>25</sup> A korábbiak értelmében, a fenntartható kémiai átalakítások fejlesztése során a környezeti és gazdasági előírások teljesítésében a katalizátor visszaforgatása kiemelt jelentőséggel bír. Habár az elektrokémiai oxidációk nem tekinthetők klasszikus értelemben organokatalitikus folyamatnak, a TEMPO, mint oxidatív mediátor a szubsztrát és az elektród között, önmagában nézve teljes mértékben megfelel az organokatalizátorok feltételeinek.

Ennek megfelelően, a TEMPO visszanyerésére és újrafelhasználására, ahogy korábban azt már általánosan az organokatalizátoroknál is láttuk, különböző szilárd hordozókat (szilikagél, mágneses nanorészecske, szén nanocső, polimer stb.) és homogén szerves hordozókat (ionos folyadékok, fluor-tartalmú oldallánc, polimer stb.) alkalmaztak.<sup>26</sup> Azonban, legjobb tudomásunk szerint, a nanomembránszűrés elősegítésére molekulaméret-növelt TEMPO katalizátort ez idáig még nem használtak.

## 2. Eredmények

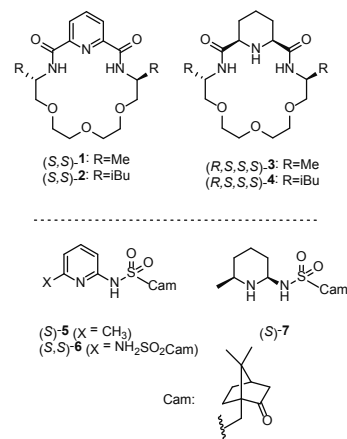
### 2.1. Piridin- és piperidin-alapú koronaéterek, kámforszulfonamidok

Munkám kezdetén piridin-, illetve piperidin-egységet tartalmazó koronaéterek, valamint kámforszulfonamidok katalitikus aktivitását és OSN-alapú visszaforgathatóságát vizsgáltuk (4. ábra).<sup>27,28</sup> Habár ezek a vegyületek nem, vagy csak csekély aktivitást és szelektivitást mutattak, a nanomembránszűrésük elemzését részletesen elvégeztük.

A piridin-, illetve piperidin-alapú koronaéterek szintézisét követően diaszűrőssel történő visszaforgatásukat vizsgáltuk. Az (S,S)-1 és (S,S)-2 koronaéterek visszatar-tása 97–100% volt az alkalmazott polibenzimidazol (PBI) membránon, toluol oldószerben és 20 bar nyomáson. A szintetikus prekursorok retenciója 16–33% között volt, kivéve a diizobutil csoportot tartalmazó diamin származék-nak, amely visszatar-tása 80%-nak adódott.

Az (S)-5 és (S,S)-6 kámforszulfonamidok kísérleti visszatar-tási értékeit is meghatároztuk THF, IPA, és toluol oldószerekben, PBI membránokat alkalmazva. A vártnak megfelelően, a szűkebb membrán mutatott nagyobb kám-forszulfonamid retenciót, de kisebb fluxus értékekkel. Az (S,S)-6 kámforszulfonamidot, mivel nagyobb a molekulatömege, az (S)-5 származékhoz képest jobban visszatar-tották a membránok (48–99%-os retenció).

Összességében elmondható, hogy a katalizátor hatékony visszaforgatásához gyakorlatilag 100%-os retencióra van szükség. Azonban az általában használt organokatalizáto-rok mérete nem tér el jelentősen az egyéb komponensekétől, így azok elválasztása problémás. További nehézségek, mint az alacsony termelés és a nagy oldószerigény is megoldást kíván. Munkánk során ezen problémákra elsősorban a katalizátor oldaláról kívántunk megoldást találni. Mivel a szűk-séges és az egyéb komponensek közötti molekulatömeg-különbőség erősen befolyásolja az elválasztás hatékonyságát, az alkalmazott katalizátorok molekulaméret-növelését vá-lasztottuk megoldásként.



**4. ábra.** A vizsgált piridin-, illetve piperidin-egységet tartalmazó koronaéterek, valamint kámforszulfonamidok.

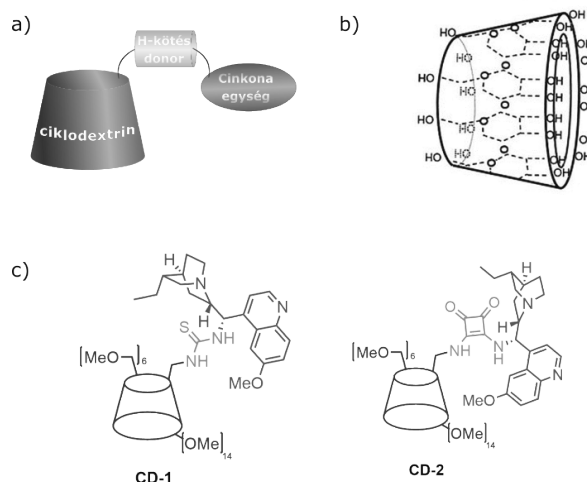
### 2.1.1. Ciklodextrinhez rögzített cinkona organokatalizátor

A következőkben egy ciklodextrinnel (CD) kapcsolt cinkona-alapú organokatalizátor rendszert valósítottunk meg, amit áramlásos aszimmetrikus szintézisben sikerrel alkalmaztunk.<sup>29</sup> A méretnövelt CD-cinkona katalizátort natív  $\beta$ -ciklodextrinből kiindulva, egy permetilezett CD amin származékon keresztül és a kereskedelmi forgalomban kapható hidrokininből kiindulva állítottuk elő. A CD monofunkcionalizálását követően, ahhoz cinkona-tiokarbamid és -négyzetamid egységeket kapcsoltunk, így nyerve a részletesen karakterizált H-kötés donor típusú organokatalizátorokat (5. ábra).

A lombikreakcióban történő optimalizálást követően a méretnövelt cinkona organokatalizátorok által katalizált 1,3-diketonok (**8** és **9**) és *transz*- $\beta$ -nitrosztírol (**10**) *Michael*-addíciós reakciója jó termeléssel ( $\leq 95\%$ ) és kiváló ( $\leq 99\%$ , 1. táblázat) enantioszelektivitással szolgáltatva az adduktokat. Ezen felül, az enantioszelektivitás és a H-kötés donor erősséget leíró *Kamlet–Taft*-oldószer paraméter ( $\alpha$ ) kapcsolatát is megfigyeltük: kicsi  $\alpha$  paraméter értékű oldószerek esetén az enantioszelektivitás nagyobbak adódtak.

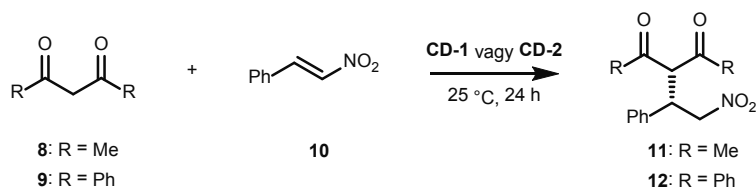
A folytonos szintézis–szeparáció rendszer fejlesztéséhez a biomasza alapú 2-metiltetrahydrofuran (2-MeTHF) oldószert, a **9**-es diketon és a négyzetamid-egységet tartalmazó **CD-2** katalizátort választottuk. Utána, a reaktánsok arányának, a katalizátor mennyiségének és a reakcióidőnek a konverzióra gyakorolt hatását vizsgáltuk. Az így nyert eredmények később az áramlásos kísérletek tervezésének kiinduló pontjaként szolgáltak. Az organokatalitikus áramlásos reakciók vizsgálatát követően, a **CD-2** katalizátor reakcióelegyből történő kinyerésére több, a kereskedelemben kapható membránt is kipróbáltunk. A legnyitottabb DM900 membrán a katalizátorra nézve 100%-os visszatartást és az egyéb komponensekre 5% alatti retenciót mutatott. Mivel a

többi vizsgált membrán rosszabb eredményeket szolgáltatott, így azok alkalmazását elvetettük.



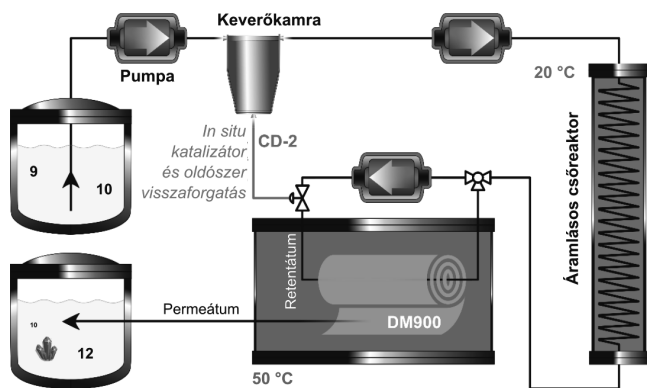
**5. ábra.** Ciklodextrinhez rögzített cinkona organokatalizátor, egy új módszer az organokatalizátorok molekulaméret-növelésére: (a) egyszerűsített ábra a katalizátor CD-hez történő rögzítéséről egy H-kötés donor egységen keresztül; (b) a  $\beta$ -ciklodextrin szerkezete; (c) CD-rögzített cinkona-tiokarbamid (**CD-1**) és cinkona-négyzetamid (**CD-2**).

Végezetül, az áramlásos reaktor és a membránszűrő cella összekötését valósítottuk meg. Az integrált szintézis–szeparáció során az áramlásos reaktorból kilépő nyerstermék tartalmazó reakcióelegyet egy keresztáramú membrán-cellaiba vezettük (6. ábra). A membrán egységet 50 °C-on tartottuk, hogy elkerüljük a termékkiválást. A retentátumot, amely a **CD-2** katalizátor 100%-át és a 2-MeTHF oldószert 50%-át tartalmazta, egy keverőkamrában egyesítettük a frissen betáplált kiindulási anyagokkal. A permeátum a **12** terméket tartalmazta magas koncentrációban (41 g/l) és 92%-os tisztasággal. A gyűjtőedényt szobahőmérsékleten tartottuk, ahol a termék kikristályosodott, így elérve a végleges tisztaságát (98%). Az enantiomerfelesleg a vártan megfelelően 99% volt.



Sorszám	Oldószer	8 szubsztrát		9 szubsztrát	
		CD-1 termelés/ee (%)	CD-2 termelés/ee (%)	CD-1 termelés/ee (%)	CD-2 termelés/ee (%)
1	THF	31/91	95/89	73/88	45/91
2	dimetil-karbonát	50/94	95/96	71/95	95/95
3	toluol	88/81	95/88	75/77	67/78
4	anizol	33/83	91/77	95/84	86/80
5	2-MeTHF	67/97	73/98	95/97	79/99

**1. táblázat.** A *Michael*-addíciós lombikreakcióban elért termelések a legjobb enantioszelektivitást adó oldószerek esetén.

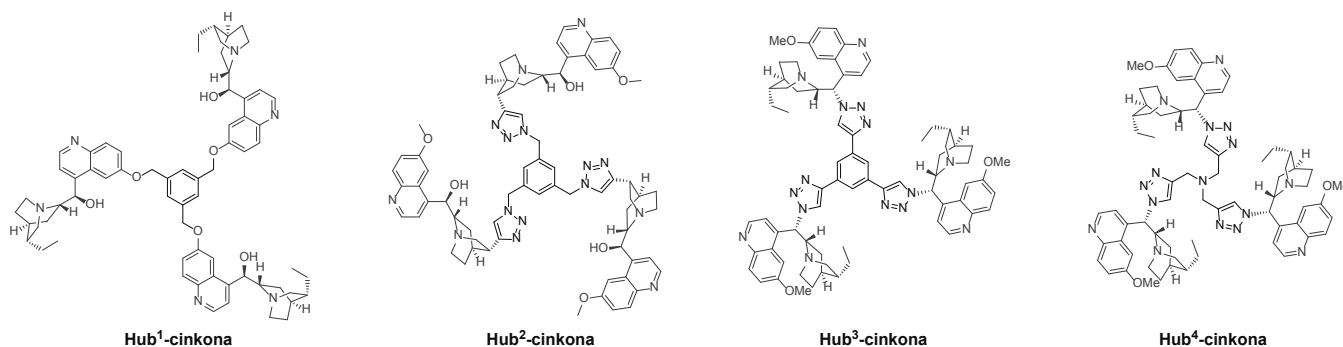


**6. ábra.** A folytonos szintézis–szeparáció sematikus ábrája. Az áramlásos csőreaktor 20 °C-on, míg a membráncellát 50 °C-on tartottuk. A reaktor betáp áramlási sebességét 4 ml/min-nek, a visszatartási arányt pedig 50%-nak állítottuk be, és 2-MeTHF oldószert alkalmaztunk. A reaktor hosszúsága 21 m, térfogata pedig 9,6 ml volt.

A CD egységnek összességében két fő feladata volt. Egyrészt, pozitív hatással volt a katalizátor és a reagensek konformációjára, és ennek következtében javította a katalitikus aktivitást. Ezt a megfigyelést *ab initio* módszerek támasztották alá, amelyek a katalizátor és a reaktánsok közötti megnövekedett intermolekuláris kölcsönhatási energiákat, a reagensek közötti kisebb távolságokat és a diéderes szöveget mutatták meg. Másrészt, köszönhetően a háromszoros méretnövekedésnek, a CD egység lehetővé tette a katalizátor teljes visszaforgatását, amit egy folytonos szintézis–szeparáció rendszerben demonstráltunk.

## 2.2. A $C_3$ -szimmetrikus Hub<sup>x</sup>-cinkona organo-katalizátorok

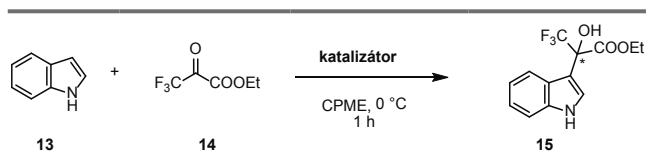
A ciklodextrinhez történő rögzítést követően az organokatalizátorok molekulaméret-növelésére a „hub-módszert” vizsgáltuk, ahol több katalitikus egységet köthetünk egy multifunkciós maghoz. Különböző magok



**7. ábra.** Molekulaméret-növelés a hub-módszer alkalmazásával: az előállított  $C_3$ -szimmetrikus cinkona származékok szerkezete.

és távtartók felhasználásával négy, szerkezetileg eltérő  $C_3$ -szimmetrikus cinkona származékot (**Hub<sup>1-4</sup>-cinkona**) állítottunk elő (7. ábra). Az új cinkona származékokat az indol (**13**) és etil-trifluorpiruvát (**14**) reakciójában alkalmaztuk (2. táblázat). Elsőként a molekulaméret-növelt organokatalizátorok katalitikus alapegységét, a hidrokinnint alkalmazva katalizátorként a legjobb oldószert (ciklopentil-metil-éter, CPME) és a szükséges reakcióidőt választottuk ki.

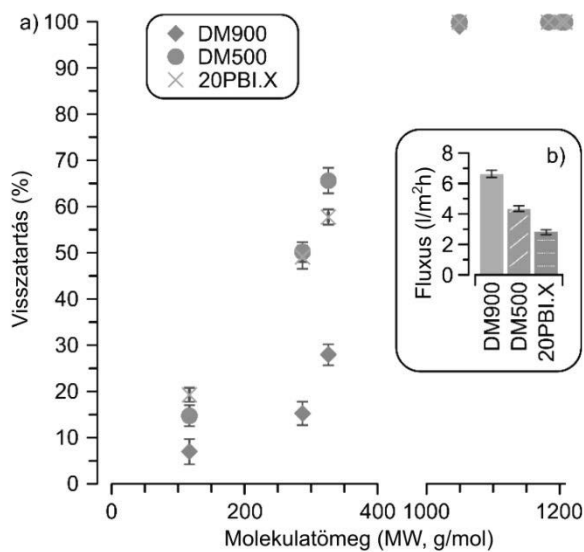
Az új **Hub<sup>x</sup>-cinkona** organokatalizátorok jelentősen kisebb enantioszelektivitást mutattak (2–29% ee), mint a hidrokinnin (73% ee). A szelektivitás csökkenésére magyarázatot adhat a molekulaméret-növelt katalizátorok szerkezete: közel helyezkednek el, képesek lehetnek egymással nem-kovalens kölcsönhatásokat kialakítani ahelyett, hogy a szubsztrátokat koordinálnák. Ezt a feltételezést alátámasztja, hogy azok a katalizátorok, amelyek hosszabb távtartót és merevebb magot tartalmaztak, magasabb enantioszelektivitást mutattak. Mindezek ellenére, a hub-módszer alkalmasnak bizonyult az organokatalizátorok molekulaméret-növelésével azok nanoszűrésének elősegítésére. A membránválasztást PolarClean (metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoát) oldószerekben, 10 bar nyomáson végeztük egy keresztáramú membráncellában különböző membránok (DM900, DM500 és 20PBI.X) segítségével. Amíg a molekulaméret-növelt katalizátorok teljes mértékben fennakadtak a membránokon (8. ábra), addig az egyéb komponensek retenciója 5% és 70% közöttinek adódott. Mivel a DM900 típusú membrán teljes mértékben visszatartotta a katalizátorokat, továbbá a kiinduló anyag (**13**) és a termék (**15**) retenciója 30% alatt volt, valamint ez a membrán adta a legjobb fluxus értéket ( $6,7 \pm 0,24$  l/m<sup>2</sup>h<sup>1</sup>, 8b. ábra), elmondható, hogy a vizsgált membránok közül ez a membrán a legalkalmasabb a **Hub<sup>x</sup>-cinkona** katalizátorok visszaforgatására.



Sorszám	Katalizátor	Konverzió (%)	ee (%)
1	hidrokinin	82	73
2	<b>Hub<sup>1</sup>-cinkona</b>	69	18
3	<b>Hub<sup>2</sup>-cinkona</b>	72	29
4	<b>Hub<sup>3</sup>-cinkona</b>	78	26
5	<b>Hub<sup>4</sup>-cinkona</b>	77	2

2. táblázat. Indol hidrokinin, illetve a molekulaméret-növelt **Hub<sup>x</sup>-cinkonák** katalizálta hidroxialkilezési reakciója.

Továbbá az eredmények arra is rámutattak, hogy a nem molekulaméret-növelt hidrokinin OSN visszaforgatása problémás, mivel a termék (**15**) és a hidrokinin retenciója közötti különbség túlságosan kicsi azok hatékony szétválasztásához. Tehát a katalizátorok molekulaméret-növelése a hub-módszer segítségével szükséges volt azok sikeres visszaforgatásához.



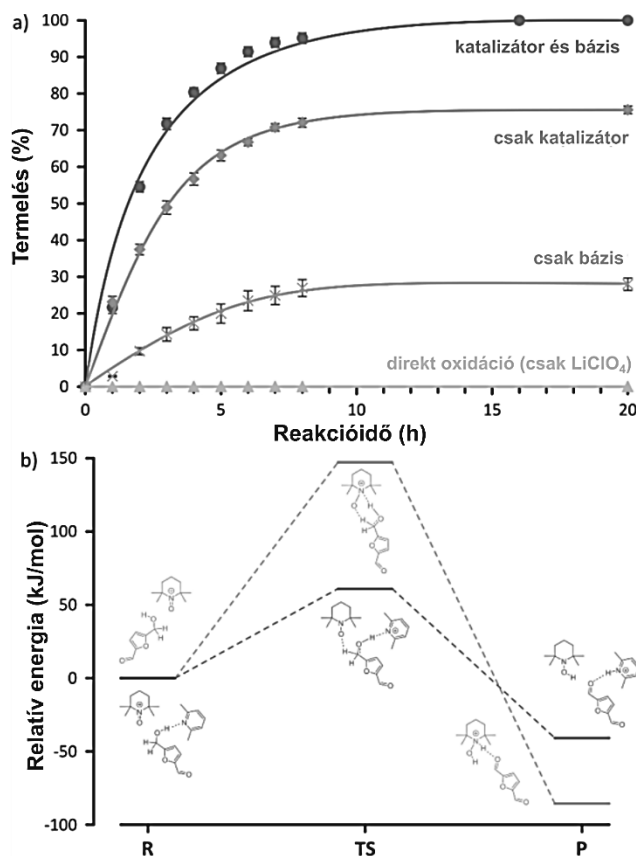
8. ábra. Visszatartás (a) és fluxus (b) értékek a három különböző membrán esetén: PolarClean oldószerben, 10 bar nyomáson, keresztáramú elrendezésben.

Ezt követően a **Hub<sup>1</sup>-cinkona** organokatalizátort az 1,3-difenilpropán-1,3-dion (**9**) és *transz*- $\beta$ -nitrosztirol (**10**) *Michael*-addíciós reakciójában vizsgáltuk, amiben  $\leq 93\%$  enantiomerfelesleget értünk el. Ezt az eredményt összehasonlítva az irodalomban található értékekkel, amit cinkonidin vagy kinin organokatalizátorokkal végeztek (2 és 21% ee), jelentős javulást tapasztaltunk a szelektivitásban. Következésképpen elmondható, hogy a C<sub>3</sub>-szimmetrikus cinkona organokatalizátorok az alap katalitikus egységhez viszonyítva képesek lehetnek jobb szelektivitást nyújtani azáltal, hogy szterikusan zsúfoltabb teret hoznak létre, ami csökkentheti a szerkezet flexibilitását és rotációját, így a lehetséges diasztereomer viszonyban álló

átmeneti állapotok száma is csökkenhet. Mindazonáltal, ez a tulajdonság erős szubsztrát specificitást mutat, és további átfogó vizsgálatot igényel több szubsztrát bevonásával.

### 2.3. A C<sub>3</sub>-szimmetrikus Hub-TEMPO katalizátor

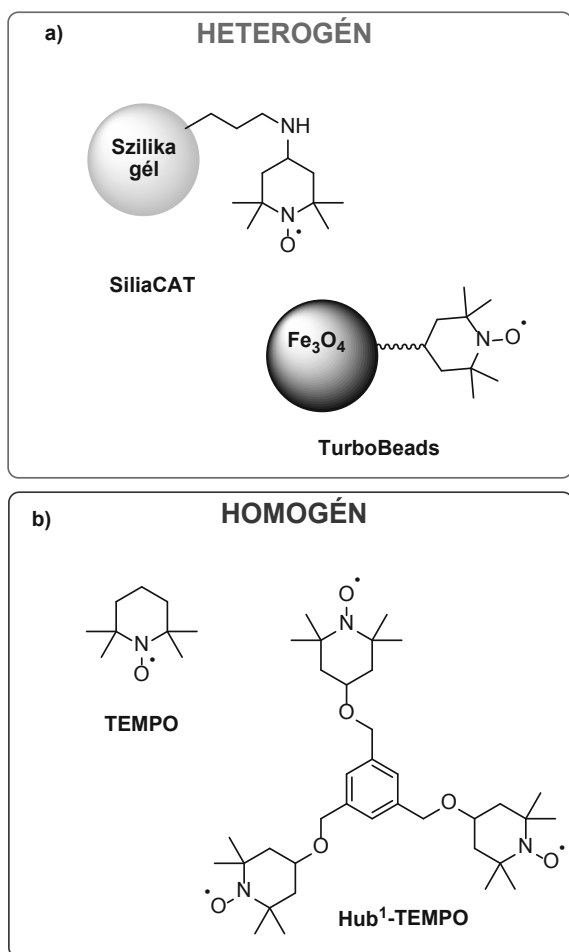
Kihasználva a kompakt ElectraSyn reaktort, környezetbarát szerves elektrokémiai oxidációt alkalmazva, galvanosztatikus folyamatban a biomassa-alapú HMF-ből 78% izolált termékkel és 100% szelektivitással nyertük a DFF terméket.<sup>30</sup> Annak érdekében, hogy a folyamat költséghatékony legyen, grafit (anód) és rozsdamentes acél (katód) elektródokat alkalmaztunk, szemben a korábbi irodalmi példákkal, ahol platinát használtak. A TEMPO katalizátor és a 2,6-lutidin bázis szerepét mind a gyakorlatban (*9a. ábra*), mind DFT számítások segítségével is (*9b. ábra*) igazoltuk, és közöttük szinergens hatást állapítottunk meg.



9. ábra. A TEMPO katalizátor és a 2,6-lutidin bázis szinergens hatása a HMF elektrooxidációja során: (a) kísérleti és (b) számítási módszerek. R: reakttans, TS: átmeneti állapot, P: termék.

Ezt követően vizsgáltuk az áramerősség, az oldószer, a keverési sebesség, a hőmérséklet, a katalizátor mennyisége és az elektródfelület hatását. Az oldószernek közül az alacsony dielektromos állandóval rendelkezők bizonyultak előnyösnek. A további kísérletekhez acetonitrilt, 10 mol% TEMPO katalizátort, szobahőmérsékletet, 1 mA áramerősséget és 600 rpm keverési sebességet választottunk grafit anód és rozsdamentes acél katód alkalmazása mellett. A reakcióparaméter-optimalizálást követően, két heterogén TEMPO származékot (SiliaCAT<sup>®</sup>, TurboBeads<sup>™</sup>) alkalmaztunk.

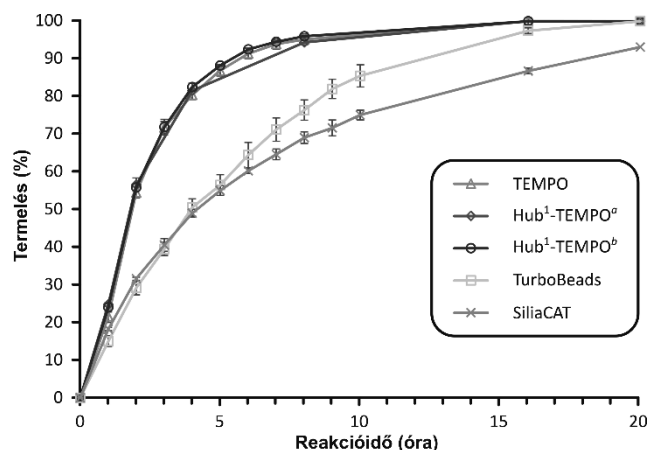
Végezetül, egy homogén molekulaméret-növelt (**Hub<sup>1</sup>-TEMPO**) katalizátort is kiprobáltunk, melyet a hub-módszer alapján terveztünk meg (10. ábra).



10. ábra. A HMF elektrokatalitikus oxidációjában alkalmazott heterogén (a) és homogén (b) TEMPO származékok.

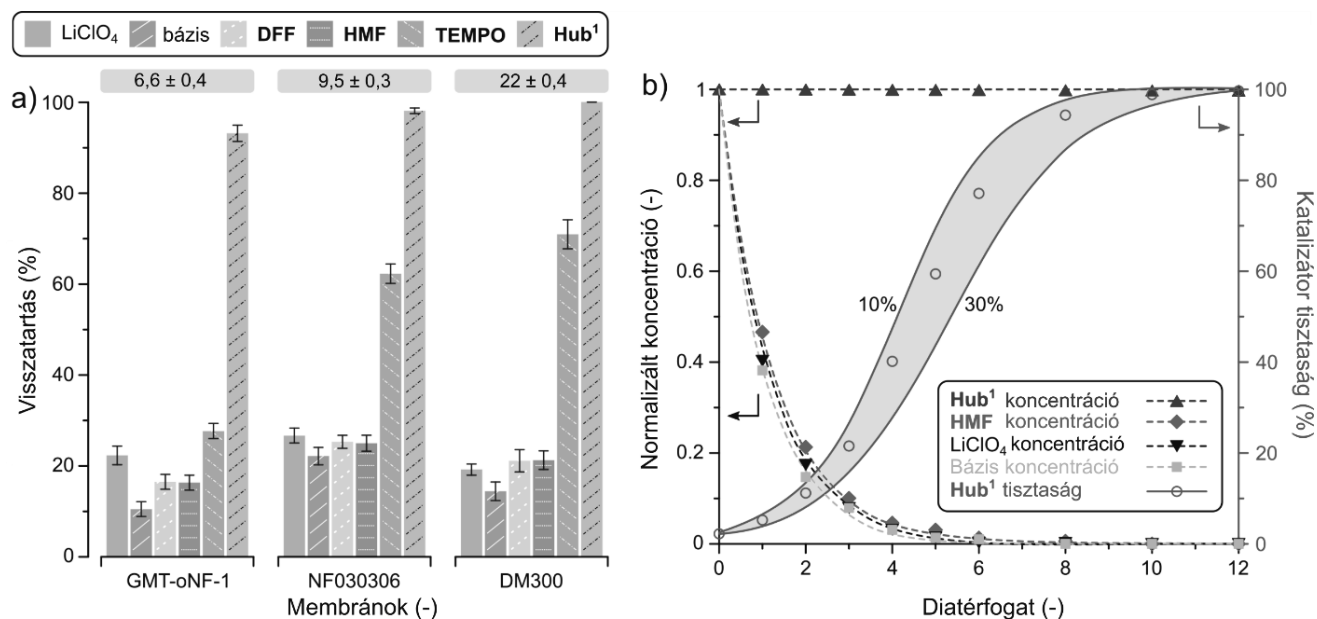
A molekulaméret-növelt katalizátor tervezését és szerkezoptimalizálását számításmo- dellezés segítette, ahol a különböző magok és távtartók szerepét vizsgáltuk. A **Hub<sup>1</sup>-TEMPO** kiválasztása során figyelembe vettük a vegyület várható aktivitását, méretét, stabilitását, elő- állítási költségét és nehézségét is. Az elektrokatalitikus folyamat reakcióútvonalát is vizsgáltuk és az alap, illetve a tervezett TEMPO katalizátorok relatív energiaprofilját is összehasonlítottuk. A heterogén katalizátorok esetén valamivel kisebb reakciósebességeket figyeltünk meg, mint a homogén származékok esetén (11. ábra). A TurboBeads 16 óra elteltével teljes, míg a SiliaCAT csak 20 óra után adott jó konverziót (93%). A TEMPO-hoz képest ekvivalens mennyiségben alkalmazott homogén **Hub<sup>1</sup>-TEMPO** esetén, tehát amikor háromszor több TEMPO egység volt jelen a reakcióelegyben szemben

a natív TEMPO által katalizált reakcióhoz képest, a reakció előrehaladásában vagy a termelésben nem mutatkozott szignifikáns különbség (11. ábra). Még akkor is, amikor a molekulaméret-növelt katalizátor olyan mennyiségben került a reakcióelegybe, hogy azonos mennyiségű TEMPO egység volt jelen (tehát egyharmad molarányban, mint a natív TEMPO), a katalitikus teljesítményben továbbra sem tapasztaltunk változást. Ebből kifolyólag megállapíthatjuk, hogy a katalizátor rögzítése nem volt negatív hatással annak katalitikus aktivitására.



11. ábra. A homogén és szilárd hordozóhoz rögzített TEMPO származékok összehasonlítása a HMF oxidációjában. <sup>a</sup> 10 mol% katalizátor (3 ekv. aktív egység). <sup>b</sup> 3,3 mol% katalizátor (1 ekv. aktív egység).

Végezetül a homogén molekulaméret-növelt  $\text{C}_3$ -szimmetrikus trisz-TEMPO származékot sikeresen visszaforgattuk OSN segítségével. A diafiltráció során GMT-oNF-1, NF030306 és DM300 membrántípusokat vizsgáltunk (12. ábra). A molekulatömegek miatt, a visszatarthatóság különbség a natív TEMPO és a többi komponens között, illetve a TEMPO abszolút retenciója (kb. 30–70%) nem volt kellően nagy ahhoz, hogy hatékony diafiltrációt lehessen megvalósítani. Ezzel szemben, a molekulaméret-növelt **Hub<sup>1</sup>-TEMPO** visszatarthatósága 90% és 100% közöttinek adódott mindegyik membránon. A DM300 teljes mértékben visszatarthatta a **Hub<sup>1</sup>-TEMPO**-t, miközben az egyéb komponensek könnyedén kimosódtak, tekintve, hogy retenció értékük 10–20% volt. A koncentrációprofilok alapján, az oldott komponensek 10–12 diatérfogattal távoztak a rendszerből, miközben a katalizátor tisztasága elérte a 100%-ot. A kiemelt terület a katalizátortisztaság matematikai modelljét mutatja, amikor az egyéb komponensek retenciója 10–30% között változik, és így 10–12 diatérfogattal szükséges a 100%-os tisztaság eléréséhez. Összességében tehát megállapítható, hogy homogén TEMPO katalizált rendszer esetén a katalizátor molekulaméret növelése szükséges, és egyben hatékony módja annak nanomembránszűréses visszaforgatására.



**12. ábra.** (a) A mért retenciós értékek a különböző membránokon acetonitril oldószerben 30 bar nyomáson. A dobozokban az egyes membránok felett a mért fluxus értékek láthatóak (l/m<sup>2</sup>h). (b) Az oldott anyag koncentrációprofilok és a tisztaság változása a diafiltráció során. A görbéket matematikai módszerrel illesztettük, míg a szimbólumok a kísérleti eredményeket mutatják. A kiemelt terület a katalizátortisztaság matematikai modelljét mutatja, amikor az egyéb komponensek retenciója 10–30% között változik. Az ábrán a Hub<sup>1</sup> rövidítés a Hub<sup>1</sup>-TEMPO vegyületre utal.

### 3. Kísérleti rész

A preparatív munka során a klasszikus szerves kémia módszereit alkalmaztuk. Az elektrokémiai reakciókhoz az IKA ElectraSyn 2.0 készüléket használtuk. A reakció előrehaladását VRK, NMR, HPLC, vagy HPLC-MS segítségével vizsgáltuk. Az előállított vegyületek tisztítását oszlopkromatográfiás, illetve vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel vagy átkristályosítással végeztük. A vegyületek jellemzését jól megalapozott módszerekkel végeztük: VRK, olvadáspont, forgatóképesség, HPLC, HPLC-MS, HRMS, elemanalízis, UV-VIS, IR, EPR, vagy NMR segítségével. Az organokatalitikus reakciókban elért enantioselektivitást királis HPLC méréssel határoztuk meg.

Munkánk során szoros együttműködésben dolgoztunk több hazai és külföldi kutatóval is, különböző területekről. A membránszűrőket Dr. György Szekely és kutatócsoportja végezte (*University of Manchester* vagy *King Abdullah University of Science and Technology, KAUST*). A kvantumkémiai számításokat Dr. Höltszl Tibor és Barabás Júlia (*BME-SzAKT*), illetve Hakkim Vovusha és Udo Schwingenschlogl (*KAUST*) végezte.

### 4. Összefoglalás

Munkánk során több különböző molekulaméret-növelési módszert is vizsgáltunk, annak érdekében, hogy segítsük a homogén organokatalizátorok membránszűrőses visszaforgatását. Mind a ciklodextrin hordozón történő rögzítés, mind a többfunkciós maghoz való kötés alkalmas módszereknek bizonyult, melyek többszörös molekulaméret-növelést tesznek lehetővé.

A ciklodextrinhez rögzített cinkona katalizátorok jó termeléssel és kimagasló szelektivitással szolgáltatták a *Michael*-adduktokat, és alkalmazásuk a folyamatos szintézis-szeparációs rendszerben a katalizátor teljes mennyiségének visszaforgatásával és az oldószer 50%-ának újrafelhasználásával egy különösen érdekes lehetőséget nyújthat a gyógyszeripar és rokon területek számára. Ezen felül a ciklodextringyűrűnek egy további szerepét is megfigyeltük, mégpedig, hogy előnyös módon befolyásolta a katalizátor és a reaktánsok közötti nem-kovalens kölcsönhatásokat. Ezen megfigyelés alapján, a ciklodextringyűrű szterikus hatása más katalitikus rendszerek elősegítésére is alkalmas lehet.

A cinkona és TEMPO katalizátorok C<sub>3</sub>-szimmetrikus többfunkciós magon történő rögzítése megmutatta ennek az organokatalizátor visszaforgatási módszernek az általános alkalmazhatóságát, akár különböző kémiai területeken is, mint pl. a biomasza alapú HMF elektrokatalitikus oxidációja dialdehidddé (DFF), amely egy értékes, számos különböző felhasználási területtel (gyógyszeripar, funkcionális polimer, makrociklus ligand, szerves vezető, poli(vinil-alkohol) keresztkötő elemekben) rendelkező vegyület. A homogén molekulaméret-növelt TEMPO származék membránszűrőssel segített visszaforgatása, a szilárd hordozóhoz rögzített TEMPO katalizátorok alkalmazása és visszanyerése mikroszűrőssel vagy mágnessel, az alkalmazott alternatív oldószerek, és a kedvezőbb árú elektrodok felhasználása mind fontos aspektusai a bemutatott munkának, amik várhatóan további sikeres kutatási témák kiindulópontjává szolgálhatnak.



## Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (KI28473), a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj (KJ), a Richter Gedeon Talentum Alapítvány doktoráns ösztöndíj (KP) és az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 program anyagi támogatását. Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-4-BME-415 (KJ), ÚNKP-20-5-BME-322 (KJ), ÚNKP-20-4-I-BME-320 (KP) kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



## Hivatkozások

- Catalyst Market by Material, Type, Application, Regions, Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2018 to 2025  
<https://www.fiormarkets.com> (2020. március 18.)
- Kamer, P.; Vogt, D.; Thybaut, J. W. Contemporary Catalysis: Science, Technology, and Applications, The Royal Society of Chemistry, Croydon, UK, 2017. ISBN:978-1-84973-990-0
- List, B.; Lerner, R. A.; Barbas, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396.  
<https://doi.org/10.1021/ja994280y>
- Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243–4244.  
<https://doi.org/10.1021/ja000092s>
- MacMillan, D. W. C. *Nature* **2008**, *455*, 304–308.  
<https://doi.org/10.1038/nature07367>
- Oliveira, V.; Cardoso, M.; Forezi, L. *Catalysts* **2018**, *8*, 605.  
<https://doi.org/10.3390/catal8120605>
- Szekely, G.; Jimenez-Solomon, M. F.; Marchetti, P.; Kim, J. F.; Livingston, A. G. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4440–4473.  
<https://doi.org/10.1039/C4GC00701H>
- Cseri, L.; Fodi, T.; Kupai, J.; Balogh, G. T.; Garforth, A.; Szekely, G. *Adv. Mater. Lett.* **2017**, *8*, 1094–1124.  
<https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1541>
- Bertelsen, S.; Jørgensen, K. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178–2189.  
<https://doi.org/10.1039/b903816g>
- Benaglia, M. Recoverable Organic Catalysts. In Recoverable and Recyclable Catalysts; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2009; pp 301–340. ISBN: 978-0-470-68195-4  
<https://doi.org/10.1002/9780470682005.ch11>
- Joshi, S. S.; Ranade, V. V. Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals. Elsevier, Amsterdam, Neatherlands, 2016. ISBN: 978-0-12-801457-8
- Galizia, M.; Bye, K. P. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 511.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00511>
- Marchetti, P.; Jimenez Solomon, M. F.; Szekely, G.; Livingston, A. G. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10735–10806.  
<https://doi.org/10.1021/cr500006j>
- Kragl, U.; Dreisbach, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 642–644.  
<https://doi.org/10.1002/anie.199606421>
- Kisszékelyi, P.; Nagy, S.; Fehér, Z.; Huszthy, P.; Kupai, J. *Chemistry* **2020**, *2*, 742–758.  
<https://doi.org/10.3390/chemistry2030048>
- Nagy, S.; Fehér, Z.; Dargó, G.; Barabás, J.; Garádi, Z.; Mátravölgyi, B.; Kisszékelyi, P.; Dargó, Gy.; Huszthy, P.; Hóltzl, T.; Balogh, G. T.; Kupai, J. *Materials* **2019**, *12*, 3034.  
<https://doi.org/10.3390/ma12183034>
- Didaskalou, C.; Kupai, J.; Cseri, L.; Barabás, J.; Vass, E.; Hóltzl, T.; Szekely, G. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7430–7438.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01706>
- Török, B.; Abid, M.; London, G.; Esquibel, J.; Török, M.; Mhadgut, S. C.; Yan, P.; Prakash, G. K. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3086–3089.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200462877>
- Minteer, S. D.; Baran, P. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 545–546.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00049>
- Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230–13319.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00397>
- Mika, L. T.; Cséfalvay, E.; Németh, Á. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 505–613.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- van Putten, R.-J.; van der Waal, J. C.; de Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; de Vries, J. G. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499–1597.  
<https://doi.org/10.1021/cr300182k>
- <https://www.lmarketresearch.com>; Global 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) (CAS 67-47-0) Market 2019 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2024; Date of publication: 08.11.2019
- Francke, R.; Little, R. D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492–2521.  
<https://doi.org/10.1039/c3cs60464k>
- Delorme, A. E.; Sans, V.; Licence, P.; Walsh, D. A. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11691–11699.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01823>
- Beejapur, H. A.; Zhang, Q.; Hu, K.; Zhu, L.; Wang, J.; Ye, Z. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2777–2830.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05001>
- Kupai, J.; Kisszékelyi, P.; Rojik, E.; Dargó, G.; Hegedűs, L.; Bezzegh, D.; Maszler, P.; Szabó, L.; Németh, T.; Balogh, G. T.; Huszthy, P. *Arkivoc* **2016**, *2016*, 130–151.  
<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.p009.592>
- Kisszékelyi, P.; Nagy, S.; Tóth, B.; Zeller, B.; Hegedűs, L.; Mátravölgyi, B.; Grün, A.; Németh, T.; Huszthy, P.; Kupai, J. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2018**, *62*, 489–496. <https://doi.org/10.3311/PPch.12719>
- Kisszékelyi, P.; Alammari, A.; Kupai, J.; Huszthy, P.; Barabás, J.; Hóltzl, T.; Sente, L.; Bawn, C.; Adams, R.; Szekely, G. *J. Catal.* **2019**, *371*, 255–261.
- Kisszékelyi, P.; Hardian, R.; Vovusha, H.; Chen, B.; Zeng, X.; Schwingenschlogl, U.; Kupai, J.; Szekely, G. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 3127–3136.

## Synthesis, application, and membrane-assisted recovery of homogeneous organocatalysts

Doubtless, catalysis has significantly affected the chemical industry as more than 90% of the chemical processes utilize some catalysts. Due to catalysis, a substantial amount of energy and resources is saved, while considerably less waste is generated. Organocatalysts are generally small, metal-free, organic molecules, which are capable of accelerating chemical transformation. Despite the advantages organocatalysis has, high catalyst loadings and long reaction times are generally experienced as drawbacks. In the pursuit of improved organocatalytic methodologies, increased attention is paid to the recovery and reuse of organocatalysts.<sup>2,5,6</sup>

Membrane-based separations are proved to be sustainable with low energy needs. Considering the recent progress made toward greener organocatalytic methods and more eco-friendly membrane processes, the application and membrane-assisted recovery of new organocatalysts have been studied in this work. As the efficiency of separation depends mostly on (i) the molecular weight gap, and (ii) the absolute catalyst retention, molecular weight enlargement (MWE) of small catalysts is usually required.<sup>7,8,12,13</sup>

In the light of recent progress made in the direction of sustainable chemical applications, we have focused on the drawbacks of organocatalysis during our research, and we have attempted to contribute to the development of more eco-friendly, sustainable, and efficient organocatalytic systems.

First, the catalytic activity and membrane recovery of pyridine- and piperidine-based crown ethers and camphorsulfonamides were studied, revealing the need for catalyst molecular weight enlargement (MWE).<sup>25,26</sup> Next, a cyclodextrin-enhanced synthetic platform using a cinchona-based organocatalyst for asymmetric synthesis was established.<sup>27</sup> Size-enlarged CD-cinchona catalysts were prepared, starting from native  $\beta$ -cyclodextrin and hydroquinine. *Michael* reaction catalyzed by the size-enlarged organocatalysts resulted in the formation of adducts with good yields (up to 95%) and excellent enantiomeric excesses (up to 99%), while the DM900 membrane demonstrated 100% rejection of the catalyst and less than 5% rejection of the other species. Finally, the coupling of the flow reactor with the nanofiltration cell was carried out. The retentate stream *in situ* recycled 100% of the cata-

lyst and 50% of the 2-MeTHF solvent, while the permeate stream contained the product (41 g L<sup>-1</sup>). The final purity reached 98%, with 99% ee.

Following the application of cyclodextrins, the hub approach, where multiple catalytic units are anchored to a multifunctional core, was explored for the size-enlargement of organocatalysts. We prepared multiple C3-symmetrical cinchona derivatives utilizing different types of cores and linkers, all of which were found to be easily recovered using nanofiltration. We applied these organocatalysts in the hydroxyalkylation reaction of indole and in *Michael* addition reactions obtaining low to good selectivities with the conclusion that further fine-tuning of the catalyst structure is needed.

Finally, the hub approach was extended to the homogeneous TEMPO electrocatalyst besides the utilization of two heterogeneous derivatives (SiliaCAT<sup>®</sup>, TurboBeads<sup>™</sup>).<sup>28</sup> The size-enlarged catalyst design and structure optimization were aided by computer modeling. Exploiting the ElectraSyn reactor in an environmentally friendly organic electrosynthesis, biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural was successfully converted into 2,5-diformylfuran in a galvanostatic setup with 78% isolated yield and near to 100% selectivity. We studied the reaction pathways of the electrocatalytic conversion, and we compared the relative energy profiles of the commercial and designed catalysts. We observed the synergetic effects of TEMPO and lutidine, ensuring high yield and selectivity simultaneously. The homogeneous size-enlarged C3-symmetrical tris-TEMPO derivative was successfully recovered using organic solvent nanofiltration.

As a summary, our results showed that the size-enlargement of small homogeneous organocatalysts is an effective method to facilitate their recovery by membrane filtration. Additionally, the structural modification of the catalyst can affect the reactivity. With proper catalyst design, this can be utilized to further improve the selectivity of the organocatalytic reaction. The combination of the membrane-assisted catalyst recovery with other techniques (*e.g.*, continuous synthesis–separation platform) is a promising new direction toward more industrially feasible organocatalytic processes.

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Dinnyés Tünde

A szerkesztőség címe:

ELTE Kémiai Intézet, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány sétány 1A;  
telefon: 372-2911, fax: 372-2592; e-mail: mkf@chem.elte.hu

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta  
telefon: 201-6883; e-mail: androsits@mke.org.hu

URL: <http://www.mke.org.hu>

Internetes változat: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Nyomda:

Europrinting Kft., 1185 Budapest, Lajta utca 3. Telefon: +36 1 287 8495, +36 70 381 8239

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Előfizetési díj egy évre MKE tagoknak 1400,- forint, közületeknek 5000,- forint.

Közleményeink kivonatosan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.  
A folyóiratot az MTA MTMT indexeli és a REAL, továbbá az Országos Széchényi Könyvtár (OSZK)  
Elektronikus Periodika Adatbázisa és Archívuma (EPA) is archíválja.

**Index: 25.540**

**HU ISSN 1418-9933**

