



könnyű működésben tartani a „gépezetet”, de eddig mindig sikerült megfelelő pályázati forrásokhoz jutnunk. Évente kb. 100 – főleg – nemzetközi folyóiratcikket, szabadalmat és könyvfejezetet is produkálunk. Tanszékünk elismerése, hogy az elmúlt évben Huszthy Péter professzort akadémikusaink az MTA levelező tagjává választották.

– A szerves kémiai és technológiai laboratóriumi tevékenység fontos részévé vált a reakciókat követő, azokat ellenőrző műszeres analitikai és szerkezetvizsgáló módszerek alkalmazása. Milyen a tanszék műszerellátottsága?

– A berendezésekkel és a műszerekkel való ellátottságunk jónak mondható. Sokat segített rajtunk a pár évvel ezelőttig működő rendszer, amikor a Karral és a Tanszékkel kapcsolatban lévő cégek/gyárak szakképzési hozzájárulással támogathattak minket. Persze, voltak műszerekre fordítható pályázati pénzeink és adományok is. A teljesség igénye nélkül felsorolnék néhány fontos berendezést. Rendelkezésre áll két Combi Flash berendezés és egy LC–MS. A hallgatói laboratóriumban működik egy ún. intelligens reaktor, aminek anyagi fedezetét még Orbán István, az Egis vezérigazgatója bocsátotta a rendelkezésünkre, amikor erre kértem. A környezetbarát kutatásokat szolgálja mikrohullámú reaktorparkunk. Van *in situ* Fourier-transzformációs (React) IR-berendezésünk, visszacsatolt Raman-jel alapján szabályozott reaktor/kristályosító rendszerünk, valamint IR- és Raman-mikrospektrométereket is működtetünk a termikus vizsgálati műszerek mellett. Kioldókészülékeink online UV-analízátorral vannak ellátva. Van atomerő-mikroszkópunk és számos további anyagvizsgálati méréseket lehetővé tévő eszközünk is, ami a készítménytechnológiai vonalunkat erősíti.

– A Tanszék kémiai technológiai profiljában milyen iparágak a legfontosabbak?



Ünneplők és vendégelőadók. Balról jobbra: Pokol György, Péceli Gábor, Huszthy Péter, Szentpéteri Imre, Pierre Faury, Faigl Ferenc, Kaszás Mihály és Keglevich György

– Az előbb mondottakkal összhangban a gyógyszeripari kapcsolatok a meghatározóak, mind hatóanyaggyártás-technológia, mind készítménytechnológia vonatkozásában, de gyakran fordulnak hozzánk különböző cégektől finomkémiai, műanyagipari, anyagtudományi, textilipari és biotechnológiai problémákkal is.

A végzett hallgatóktól kapnak-e visszajelzést, netán elismerést?

– A legtöbb esetben megmarad a kapcsolat végzett diákjainkkal, akik szívesen jönnek hozzánk vissza, hogy beszámoljanak tapasztalataikról, vagy tanácsot kérjenek, esetleg valamilyen módon támogassanak bennünket. A képzésünk igen elismert, ezért a nálunk végzettek könnyen el tudnak helyezkedni. Jelenleg nem tudok állás nélküli gyógyszer-vegyéssz mérnökökről. Egykori mérnökeink büszkék az Alma Materükre.

Tömpe Péter

## Bruckner-termi előadás

Mika László Tamás

■ BME | laszlo.t.mika@mail.bme.hu

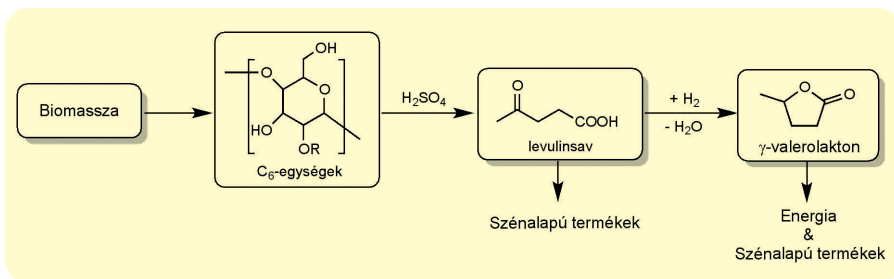
# Homogén katalízis a biomassza-átalakításban

Napjainkban a vegyipari termékeket szinte kizárólag fosszilis eredetű források felhasználásával állítják elő, amelyek az emberiség energiaszükségletének több mint 90%-át fedezik. Környezetünkben a gyógyszerektől és a növényvédő szerektől kezdve, a ruházaton és bútorokon át, az elektronikai eszközökig nagyon nehezen találunk olyan termékeket, amelyekben lenne jelen kőolajból vagy földgázból származó szénatom. A közlekedési eszközök számának növekedésével a belső égésű motorokban felhasznált kőolajszármazékok mennyisége is rohamosan növekszik. No-

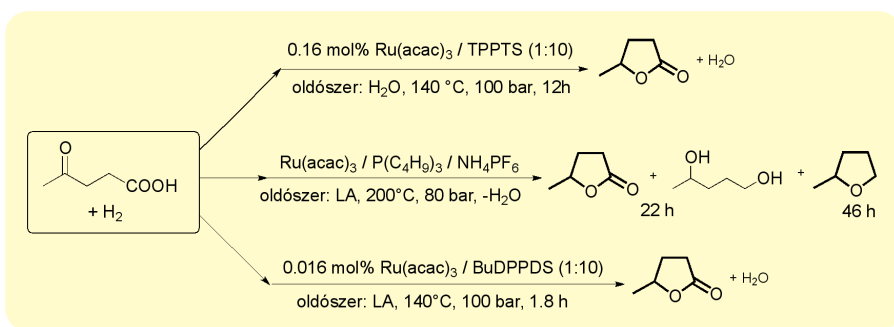
ha nehéz megjósolni a kőolaj- és földgáz-készletek kimerülésének idejét, civilizációnk egyik legfontosabb kihívása a fosszilis nyersanyagok helyettesítése mind az energia-termelésben, mind pedig a vegyiparban [1].

Az utóbbi években intenzív kutatás indult a biomassza olyan platform-molekuláká történő átalakítására, amelyek átvehetik a fosszilis eredetű alapanyagok vegyiparban betöltött szerepét [2]. Ilyen molekulák lehetnek a biomassza  $C_6$ -cukoregységeinek savkatalizált dehidratálása során keletkező levulinsav (LA) és a levulinsavból redukció útján 4-hidroxi-valeriánsav (4-

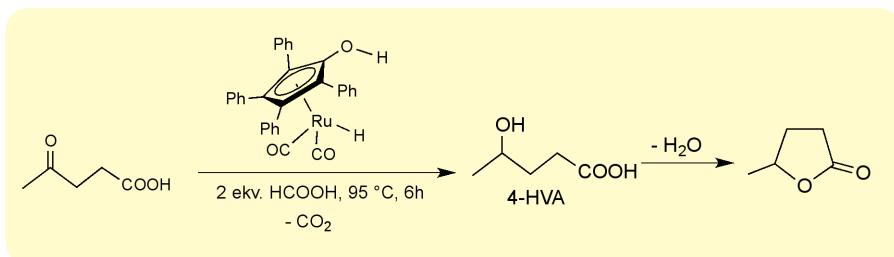
HVA) köztiterméken keresztül előállítható g-valerolakton (GVL), amelyek felhasználása és átalakítása nemzetközileg is meghatározó kutatási irányvonal. Horváth István Tamás és munkatársai 2008-ban elsőként hívták fel a figyelmet a GVL mint új energia- és nyersanyagforrás szerepére [3]. A biomassza átalakításának két kulcslépése a szénhidrátok levulinsavvá történő átalakítása, valamint a levulinsav katalitikus hidrogénezése  $\gamma$ -valerolaktonná. Fontos megjegyezni, hogy a legfrissebb kutatások már nem az elsődlegesen keletkező biomasszára, hanem a különböző biomassza-



1. ábra. A biomassza átalakítása levulinsavvá és  $\gamma$ -valerolaktonná



2. ábra. A levulinsav redukciója különböző Ru-alapú katalizátorrendszerekkel  
TPPTS:  $P(C_6H_4\text{-}m\text{-}SO_3Na)_3$ ; BuDPPDS:  $(C_4H_9)P(C_6H_4\text{-}m\text{-}SO_3Na)_2$



3. ábra. A levulinsav redukciója Shvo-katalizátorral

feldolgozás során keletkező melléktermékek és hulladékok, beleértve az élelmiszeripari hulladékok átalakítására fókuszálnak (1. ábra).

Első lépésként megvizsgáltuk a különböző növényi és állati eredetű szénhidrátok savkatalizált dehidratálásának lehetőségét mikrohullámú fűtési technika alkalmazásával [4]. Meghatároztuk az optimális reakciókörülményeket a savkoncentráció, a hőmérséklet és a reakcióidő tekintetében. Vízben 2M  $H_2SO_4$  felhasználásával, a D-fruktóz, a D-glükóz és a cellobióz esetében 40–42 mol% (26–31 m/m%) hozamokat értünk el 170 °C hőmérsékleten 30 perc reakcióidő alatt. Cellulóz esetében 50 perc besugárzási idő mellett 34,2 mol% (21,6 m/m%) érték érhető el. Az állati eredetű források közül kiemelendő a kitin, melynek éves keletkező mennyisége meghaladja a 100 milliárd tonnát [5] és 37,8 mol%

(23 m/m%) hozammal alakítható levulinsavvá. A következő lépésben megvizsgáltuk egy magas cukortartalmú növény, a cukorkirotok (*Sorghum Bicolor*) felhasználási lehetőségeit, amely hektáronként 5–9 tonna cukor előállítására alkalmas. A LA optimalizált körülmények között 31 m/m% hozammal izolálható [6]. Megjegyzendő, hogy a legfrissebb eredmények szerint a GVL kiváló oldószere lehet a különböző szénhidrátok savkatalizált dehidratálásának [7].

A LA homogén katalitikus redukciója könnyen megvalósítható különböző foszfinokkal módosított Ru-katalizátorok segítségével, azonban a reakció szelektivitása jelentősen függ az alkalmazott ligandum szerkezetétől. Vizes közegben  $Ru(acac)_3/P(C_6H_4\text{-}m\text{-}SO_3Na)_3$  rendszer segítségével a LA szelektíven redukálható GVL-ná,  $Ru(acac)_3/P(C_4H_9)_3/NH_4PF_6$  alkalmazásával

pedig hozzáadott oldószer nélkül, reakcióidőtől függően GVL/pentán-1,4-diol és 2-metil-tetrahidrofuran keletkezhet [Hiba! A könyvjelző nem létezik.]. Az alkalmazott foszfinligandum elektronikus és szterikus tulajdonságainak finomhangolásával olyan katalizátorrendszert fejlesztettünk, amely a levulinsavat hozzáadott oldószer és segédanyag nélkül 100% hozam mellett képes GVL-ná redukálni [8]. A legmagasabb aktivitás (TOF = 3540  $h^{-1}$ ), amely meghaladja a közelmúltban megjelent Ir-alapú katalizátorok aktivitást (TOF = 1400–2100  $h^{-1}$ ) [9], a  $Ru(acac)_3/(C_4H_9)_3P(C_6H_4\text{-}m\text{-}SO_3Na)_2$  rendszerrel érhető el (2. ábra). Igazoltuk továbbá, hogy ez a katalizátor aktivitásvesztés nélkül több egymást követő ciklusban újrahasznosítható.

A különböző cukrok dehidratálásakor a levulinsavval ekvivalens mennyiségben hangyasav keletkezik, amely kiválóan alkalmazható hidrogén-donorként transzferhidrogénezési reakciókban.

A Shvo-katalizátor,  $\{[2,3,4,5\text{-}Ph_4\text{-}(h^5\text{-}C_4CO)]_2H\}Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}H)$ , hangyasav hozzáadására alakul át a katalitikusan aktív  $\{[2,3,4,5\text{-}Ph_4\text{-}(h^5\text{-}C_5OH)]Ru(CO)_2H\}$  formává, amely az előbbiekhöz hasonlóan hozzáadott oldószer nélkül képes redukálni a levulinsavat GVL-ná (3. ábra). A reakció lejárásodása után az illékony komponensek vákuumdesztillációval könnyen eltávolíthatók és a visszamaradt katalizátort tartalmazó viszkózus fázist LA és HCOOH keverékében ismét feloldva, majd az elegyet melegítve GVL állítható elő. Fontos megemlíteni, hogy a katalizátor aktivitásvesztés nélkül újra felhasználható [10].

IRODALOM

[1] P. N. R. Venneström, C. M. Osmudsen, C. H. Christensen, E. Taarning, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2011) 50, 10502.  
 [2] (a) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green. Chem.* (2014) 16, 516. (b) A. Corma, S. Iborra, A. Welty, *Chem. Rev.* (2007) 107, 2411.  
 [3] (a) I. T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, L. T. Mika, *Green. Chem.* (2008) 10, 238. (b) H. Mehdi, V. Fábos, R. Tuba, A. Bodor, L. T. Mika, I. T. Horváth, *Top. Catal.* (2008) 48, 49.  
 [4] Á. Szabolcs, M. Molnár, G. Dibó, L. T. Mika, *Green. Chem.* (2013) 15, 439.  
 [5] P. R. Rege, L. H. Bock, *Carbohydrate Res.* (1999) 3–4, 235.  
 [6] G. Novodárszki, R. Rétfalvi, G. Dibó, P. Mizsey, E. Cséfalvay, L. T. Mika, *RSC Advances* (2014) 4, 2081.  
 [7] L. Qi, Y. F. Mui, S. W. Lo, M. Y. Lui, I. T. Horváth, *ACS Catal.* in press, DOI:10.1021/cs401160y.  
 [8] J. M. Tukacs, D. Király, A. Strádi, G. Novodárszki, Z. Eke, G. Dibó, T. Kégl, L. T. Mika, *Green. Chem.* (2012) 14, 2057.  
 [9] (a) W. Li J-H Xie, H. Lin and Q-L. Zhou, *Green Chem.* (2012) 14, 2388. (b) J. Deng, Y. Wang, T. Pan, Q. Xu, Q-X. Guo and Y. Fu, *ChemSusChem* (2013) 6, 1163.  
 [10] V. Fábos, L. T. Mika, I. T. Horváth, *Organometallics* (2014) 33, 181.