

Válasz
Bakos Józsefnek, a kémiai tudomány doktorának bírálata

Köszönöm opponensemnek az értekezés gondos átnézését, elismerő szavait és a munkámmal kapcsolatos értékes felvetéseit. Kérdéseire, kifejtést igénylő megállapításaira azok sorrendjében válaszolok, de elsőként néhány általánosabb megjegyzésre reagálok.

„Az értekezés számos értékes tudományos eredményt tartalmaz, de véleményem szerint egy akadémia doktori értekezéshez feleslegesen sok a 22 tézispont.”

Minden bizonnyal igaza van a bírálónak abban, hogy egy rövidebb, kevesebb téziszből álló, feszebb változat kedvezőbb lehetett volna (másik opponensem, Valyon József is hasonló következtetésre jutott). A tézisek benyújtásakor azonban én úgy láttam, hogy ez a 22 tézis fejezi ki leginkább az elért eredmények újdonságát.

„Az elvégzett munka rendkívül szerteágazó kutatást mutat be. Nem könnyű olvasmány, nem csak azért, mert bizony be-becsúszott néhány hiba, hanem azért is, mert rendkívül tömör formában írja le a 26 saját közlemény eredményeit. Szinte soronként más-más fontos információval találkozunk, lényeges tapasztalatokra csak egy-egy félmondatban történik utalás, bizonyos részletek csak az eredeti közlemények olvasásával válnak világgossá.”

„A jelölt figyelmesen megadta az értekezés alapját képező közlemények elérhetőségét az egyetemi honlapon. Sajnos a bírálathoz idején a honlap nem volt elérhető.”

Nemcsak olvasni, de megírni is nehéz a 26 közleményből levonható tanulságokat kb. 100 oldal terjedelemben úgy, hogy a megállapítások mellett az azokat megalapozó kísérleti eredmények is helyet kapjanak. Abban bízom, hogy az elérhetővé tett eredeti közlemények az esetleges hiányérzeteket csökkentik.

A folyóiratokkal való jogvitákat szerettem volna elkerülni, ezért a közlemények egy egyetemi, jelszóval védett honlapon jelentek meg. Sajnos, nem volt arról tudomásom, hogy a DE honlapját ez év tavaszán egységesíteni fogják, és ennek során számos webcímet eltávolítanak. Őszintén sajnálom, hogy nem ellenőriztem folyamatosan a honlap elérhetőségét. Jelenleg a közlemények a <http://ka.cikkekka.nhely.hu/> honlapon érhetőek el, és bízom abban, hogy ez az állapot érvényes lesz a védelem napjáig.

Az 1) és 2) pontban az opponens több olyan elírást, hibát, helytelen jelölést sorolt fel, amelyek a többszöri átolvasás után is benne maradtak a disszertációban. Az észrevételekkel egyetértek, és köszönöm, hogy ezekre felhívta a figyelmemet.

3) A 35. oldalon megállapítja, hogy az új jelet a C=O csoport és a foszfin reakciójával értelmezi, aminek a lejátszódása azért volt meglepő, mert az aldehidek és PPh₃ addícióját korábban csak szigorúan vízmentesített szerves oldószerekben tapasztalták. Véleménye szerint ez a típusú kölcsönhatás szerepet játszhat akár a butanal ipari előállításában is, hiszen az elágazó butanal részarányának csökkentése érdekében a propén Rh-mtppts által katalizált hidroformilezését nagy mtppts-Na feleslegben végzik. Ha „ez a típusú kölcsönhatás szerepet játszhat”, akkor a képződő butanal a ligandummal reagálna, és pont a hidroformilezés regioszelektivitását biztosító aktív katalizátort veszítenénk el.

A kérdésben említett hidroformilezési eljárásban a [HRh(CO)(mtppts-Na₃)₃]-t jelentős foszfin felesleg mellett ([mtppts-Na₃]/[Rh]>60) alkalmazzák viszont aktív katalizátorként a

[HRh(CO)(mtppts-Na₃)₂]-t tekintik. A látszólagos ellentmondás hátterében az áll, hogy ilyen körülmények szükségesek a lineáris aldehid csaknem kizárólagos képződéséhez. Éppen ezért a foszfint folyamatosan pótolják, mert az a reakció során degradálódik: pl. úgy, hogy a Rh(I)-ionhoz koordinált mtppts egyik fenilcsoportja hidrogenolizál [1]. Saját vizsgálataink azt mutatták, hogy az aldehidek addíciós reakcióba lépnek a szulfonált foszfinokkal. Ezért merült fel bennem, hogy a feleslegben alkalmazott foszfin és a reakciótermék, a butanal (az erre nézve telített vizes oldat kb. 1 mólos) adduktuma is kialakulhat. Savas közegben az egyensúlyi folyamat a foszfóniumsó képződésének irányába van eltolódva, de semleges vagy lúgos közegben akár az adduktum bomlására is sor kerülhet: pl. az aktivált olefinkarbonsavak és mtppts-Na₃ kölcsönhatásából eredő foszfóniumsóval kapcsolatban megállapították, hogy abból foszfinoxid képződése mellett benzolszulfonát hasad ki [2]. A felsorolt reakciók –a bíráló felvetésével összhangban– valóban csökkentenék a reakció regioselectivitását.

[1] Beller M., Cornils B., Frohning C.D., Kohlpaintner C.W.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* 104 (1995) 17.

[2] Larpent C., Patin H.: *Tetrahedron* 64 (1988) 6107

4) *Megállapítja, hogy a fahéjalkohol 3-fenil-propanallá való szelektív redukciója megvalósítható $[\{RuCl(mtpms-Na)_2\}_2(\mu-Cl_2)]$ jelenlétében is atmoszférikus nyomású H₂-nel (106.o.), amennyiben a katalizátort savas közegben oldjuk. Az átalakulás mértéke fokozható, ha a vizes oldat NaI-ot is tartalmaz, mert a keletkező $[HRuI(mtpms-Na)_3]$ katalitikus aktivitása meghaladja a I távollétében kialakuló $[HRuCl(mtpms-Na)_3]$ -ét. Mivel magyarázható a katalitikus aktivitás növekedése?*

Válaszomat önrevízióval kezdem: a 106. oldal idézett mondatában a fahéjalkohol helyett fahéjaldehidet kellett volna írnom. Ez természetesen nem érinti a kérdés lényegét, amit a következőképpen fogalmazhatunk meg: hogyan befolyásolja a $[HRuX(mtpms)_3]$ által katalizált C=C kötés hidrogénezést a halogenidnek (X) a minősége?

A $[HRuX(mtpms)_3]$ kialakulásáról: a $[\{RuCl(mtpms-Na)_2\}_2(\mu-Cl_2)]$ és az atmoszférikus nyomású H₂ reakcióját részletesen tanulmányoztuk széles pH-tartományban. Savas közegben és mtpms feleslegben a reakció fő terméke a $[HRuCl(mtpms)_3]$ (<10%-nyi dinukleáris $[\{HRuCl(mtpms)_2\}_2]$ is képződik), míg NaI jelenlétében kizárólag $[HRuI(mtpms)_3]$ -t mutattunk ki. Feltéve, hogy a $[HRuI(mtpms)_3]$ kialakulása a C=C kötés hidrogénezéséhez képest elegendően gyors, a bruttó reakció (3-fenil-propanal képződés) sebességének megnövekedését a katalitikus ciklus valamely (vagy több) lépésének felgyorsulásával értelmezhetjük.

Vegyük sorra ezeket a lépéseket az olefinek Ru(II)-katalizált hidrogénezésének általánosan elfogadott mechanizmusa alapján. Ehhez segítséget nyújt, hogy ugyanezzel a $[\{RuCl(mtpms-Na)_2\}_2(\mu-Cl_2)]$ katalizátorral már részletesen vizsgálták a krotonsav vizes közegű hidrogénezésének kinetikáját. A kísérletekben tapasztalt jelentős mértékű foszfin inhibíciót a $[HRuCl(mtpms)_3] \rightleftharpoons [HRuCl(mtpms)_2] + mtpms$ disszociációval, mint a katalitikus ciklus bevezető lépésével értelmezték [3]. Ennek nyomán az általam vázolt katalitikus ciklus 1-4 lépésében magam is $[HRuX(mtpms)_2]$ komplexek részvételével számolok.

1. lépés: szubsztrátum koordinálódása a katalizátorhoz, hidrido-alkén-Ru(II) komplex képződése.

Nincs rá adatunk, de feltételezhető, hogy a komplex a vizes oldatban $[HRuI(H_2O)(mtpms)_2]$ formában van jelen. A H₂O ligandum és a fahéjaldehid cseréjében nem várható lényeges különbség a kloro- és a jodokomplex reakciójának sebességében.

2. lépés: A hidrido-alkén-Ru(II) komplex átrendeződése alkilkomplexszé belső hidridvándorlás révén ($[RuI(alkil)(mtpms)_2]$ vagy $[RuI(H_2O)(alkil)(mtpms)_2]$ kialakulása).

A pH-potenciometriás méréseink azt mutatták, hogy a $[HRuI(mtpms)_3]$ képződése már kisebb pH-n, azaz savasabb közegben megindul a $[HRuCl(mtpms)_3]$ komplexéhez képest. Ez arra

utal, hogy a jodokomplexben a Ru-H kötés stabilisabb, mint a klorokomplexben. Ez alapján a belső hidridvándorlás kevésbé kedvezményezett a jodokomplexben, amiből a bruttó reakciósebesség csökkenését várhatnánk (ami ellentétes lenne a kísérleti tapasztalattal).

3. lépés: Az alkilkomplex protonálása, ami a termék szabaddá válásához vezet. Ha a katalízishez $[RuCl(mtppps-Na)_2]_2(\mu-Cl_2)$ komplexet alkalmazunk, akkor ebben a lépésben $[RuCl_2(H_2O)(mtppps)_2]$, jodid hozzáadásakor viszont $[RuI_2(H_2O)(mtppps)_2]$ képződik.

Tekintve, hogy a vizsgált savas oldatokban a proton koncentrációja sokkal nagyobb a katalizátoréhoz képest, ebben a lépésben sem várhatunk jelentős különbséget a klorokomplexből ill. a jodokomplexből kialakuló alkilkomplexek protonálódásának sebessége között.

4. lépés: A katalitikus ciklus zárásaként $[HRuCl(mtppps)_2]$ ill. $[HRuI(mtppps)_2]$ katalitikusan aktív részecskék alakulnak ki a megfelelő $[RuX_2(H_2O)(mtppps)_2]$ (X= Cl vagy I) komplexek és H_2 kölcsönhatásában.

Ez nagy valószínűséggel egy molekuláris hidrogén komplex, $[Ru(H_2)X_2(H_2O)(mtppps)_2]$ képződésén keresztül történik, amit HX kihasadása és így a $[HRuX(mtppps)_2]$ katalitikusan aktív részecskék kialakulása követ (ez a folyamat nem igényli a H_2 oxidatív addícióját, ami a Ru(II)/Ru(IV) esetben kevésbé valószínű). Érdemes felidézni, hogy a Ru(II)-mtppps rendszerben, megfelelő pH-n és H_2 nyomáson egyértelműen kimutattuk molekuláris hidrogén komplexek (dihidrogén-komplexek) kialakulását [4].

Véleményem szerint ebben a lépésben dől el az, hogy a jodokomplex bruttó katalitikus aktivitása a C=C kettős kötések hidrogénezésében nagyobb, mint a klorokomplexé. Ugyanis a dihidrogén komplexek képződésének a hajtóereje szinte kizárólag a viszontkoordináció, ami a jodid ligandum koordinálódása révén elektronúsabb Ru(II)-ion esetében kedvezményezettebb, mint az analóg klorokomplexnél (a H_2 -nek az egyébként is csekély σ -donor képessége mindkét esetben azonos). A koordinált H_2 deprotonálódásában és a HX kihasadásban pedig elsődlegesen az oldószer solvatációs hatása játszik döntő szerepet, ami termodinamikai szempontból mindkét esetben erősen kedvező a H^+ igen nagy hidratációs energiája miatt. Éppen ezért e folyamat kinetikáját valószínűleg kevésbé befolyásolja az anionok hidratációja közti különbség. Az érvelésemnek gyenge pontja, hogy több részletében olyan feltevéseken alapul, amelyekre – kísérletes vizsgálatok hiányában – nincsenek adatok. Megemlítem azt is, hogy a propionaldehid Ru(II)-mtppps által katalizált hidrogénezését is jelentősen gyorsítja a NaI, de a hatást magyarázó mechanizmus kísérleti megalapozottsága az enyémhez hasonló [5]. A mindkét rendszerben egyértelműen bizonyított jodid-hatás okairól részletesebb felvilágosítást valószínűleg csak elméleti számításoktól várhatunk.

[3] Tóth, Z., Joó, F., Beck, M.T.: *Inorg. Chim. Acta* 42 (1980) 153.

[4] Papp G., Horváth H., Laurenczy G., Szatmári I., Kathó Á., Joó F.: *Dalton Trans.*, 42 (2013) 521.

[5] Fache E., Senocq F., Santini C., Basset J.M. : *J. Mol. Catal.*, 72 (1992) 331.

5) A vizsgált katalitikus rendszereknél nem zárható ki a nanorészecskék képződése. Végeztek-e erre vonatkozóan ellenőrző vizsgálatokat?

Több katalitikus reakcióban is alkalmaztuk a Hg-csepp tesztet, de ennek hatására említésre méltó aktivitás csökkenést nem észleltünk. Bár ez a teszt nem ad teljes mértékben megbízható eredményt, de ebből valamint a katalizátorok spektroszkópiái és a reakciók kinetikai jellemzőiből úgy gondolom, hogy a katalitikus reakciók nagy valószínűséggel nem a katalizátornak szánt fémkomplexekből esetleg szabaddá váló fém v. fémoxid heterogén katalitikus hatására mennek végbe.

5) Elméleti számításokra hivatkozva megállapítja (94.o.), hogy a fahéjaldehid hidrogénezése a $[H_2Rh(H_2O)(PPh_3)_3]$ által katalizált folyamatában a) a C=C kötés telítése kisebb energiát igényel: mint a C=O kötésé; b) a katalizátor hatékonyabb, ha a hidridanionjai nem *transz*-, hanem *cisz*-helyzetűek (*transz*- $[H_2Rh(H_2O)(mtppps-Na)_3]$ létezéséről egyébként nincs tudomásom). Kérdés: mivel magyarázza az utóbbi állítást?

Elméleti számításokkal foglalkozó kollégáim megvizsgálták, hogy milyen szerepet játszhatnak a *transz*-Ru(II)dihidridek (pl. *transz*- $[RuH_2(mtppps)_4]$ és *transz*- $[RuH_2(H_2O)(mtppps)_3]$) a fahéjaldehid vizes közegű hidrogénezésében, és ezen belül a C=O vs. C=C hidrogénezés szelektivitásának kialakulásában. A számítások a hidrogénezés elemi lépéseire olyan mértékű kinetikai gátakat eredményeztek, melyek összemérhetők a megfelelő *cisz*-Ru(II)dihidridekre kapottakkal, így a *transz*-Ru(II)-dihidridek katalitikus szerepe egyáltalán nem zárható ki [6]. A *transz*-dihidridek létezését és esetleges katalitikus szerepét –mint rendkívül valószínűtlen– egyébként gyakran figyelmen kívül hagyják. Az elméleti számítások során azonban minden lehetőséget számba kell vennünk, hogy valószínűsítsük azokat, amelyek a kísérletek során valóban lejátszódhatnak. Legalább ennyire fontos azonban az is, hogy kizárjuk mindazokat, amelyek nem jöhetnek szóba. Ezen ok miatt a hipotetikus *transz*-Rh(III)dihidridekkel is elvégezték a *transz*-Ru(II)dihidridek kapcsán említett számításokat. Megállapították, hogy a *cisz*-*transz* átalakulás energiagátja a Rh(III)-komplexeknél sokkal nagyobb, mint amilyeneket a Ru(II)dihidrideknél találtak, ami valószínűtlenné teszi a *transz*-Rh(III)dihidridek katalitikus szerepét a hidrogénezésben [7]. Mindez összhangban van azzal, hogy a) a $[RhCl(P)_3]$ és H_2 vizes közegű reakciójában *cisz*-*fac*- és *cisz*-*mer*- $[RuH_2Cl(P)_3]$ komplexek képződnek mind $P = mtppps$ [8], mind $P = mtppts$ [9] esetén; b) a megfelelő *transz*-izomereket eddig nem észlelték.

[6] Fehér P.P: “Nehézfémm-komplexek katalitikus szerepének mechanizmus-vizsgálata DFT módszerekkel” PhD-értekezés, Debrecen, 2019.

[7] Purgel Mihály személyes közlése

[8] F. Joó, J. Kovács, A.C. Bényei, L. Nádasi, G. Laurency, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 193.

[9] C. Larpent, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 335 (1987) C13.

6) A szubsztituált acetofenonok, illetve a propiofenonok redukciójának eredményeit a 4.3.5.1.b. táblázatban foglalja össze. Megállapítja, hogy az enantioszelektivitás akkor kedvezőbb, ha a merevebb szerkezetű aminosavat (*L*-pro) tartalmazó komplexet alkalmazza katalizátorként, a konverzió viszont a $[\{\eta^6-C_{10}H_{14}\}Ru(L-ala)_3](BF_4)_3$ használatkor nagyobb. Az utóbbi megállapítást nem támasztják alá az eredmények, hiszen két esetben nagyobb, két esetben pedig kisebb a konverzió.

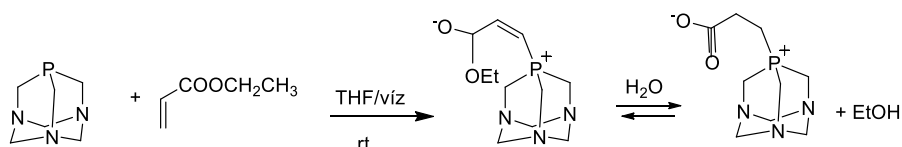
A bíráló által készített statisztika alapján valóban elhamarkodott volt az általánosítás az acetofenonok konverzióira vonatkozóan, de a megállapítás fennáll a propiofenonok konverzióira.

7) Az elvégzett vizsgálatokra sok esetben túlságosan röviden tér ki. A rengeteg eredmény között lehet, hogy jobb lett volna válogatni, a fontosokat részletezni, a kevésbé fontos részeket pedig inkább kihagyni. Néhány példa: a 18. oldalon a 2.2.1. fejezetben az 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán származékok előállításánál célszerű lett volna egyenletekkel könnyíteni az olvasó dolgát. Hiányolom a pta ligandum elektronikus és sztrérikus tulajdonságainak ismertetését.

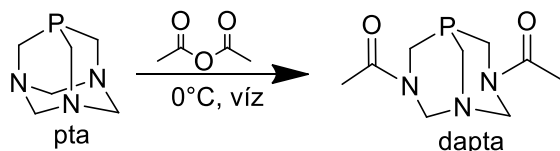
A foszfinok térigényét általában az un. Tolman-féle kúpszöggel jellemzik, ami a pta esetén 103° . Ez az érték sokkal közelebb áll a PMe_3 118° -os kúpszögéhez, mint a PPh_3 $141,5^\circ$ -os értékéhez. A Tolman-féle elektronikus paraméter (TEP) alapján a pta bázicitása nem éri el a felsorolt foszfinokét, hiszen a $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{P})]$ komplexek ν_{CO} értékei: pta esetén $\nu_{\text{CO}} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ (DFT számítások alapján $2070,3 \text{ cm}^{-1}$), PPh_3 esetén $\nu_{\text{CO}} = 2067,2 \text{ cm}^{-1}$, PMe_3 esetén pedig $\nu_{\text{CO}} = 2064,1 \text{ cm}^{-1}$ [10]. Az elektrondonor sajátság leírására gyakran használják a foszfin-szelenidek $J_{\text{P-Se}}$ értékeiket is, és általánosan elfogadott az az egyszerűsítés, hogy minél nagyobb a $J_{\text{P-Se}}$, annál kevésbé bázikus a foszfin. A $J_{\text{P-Se}}$ értékek (pta: $753,8 \text{ Hz}$; PPh_3 : $728,9 \text{ Hz}$; PMe_3 : 684 Hz [11]) alapján mutatkozó sorrend megegyezik a ν_{CO} értékek (TEP) szerintivel. Mindezekből az a következtetés adódik, hogy a pta mérete hasonló a PMe_3 -éhoz, de az utóbbi jóval bázikusabb.

A bázicitást szokás a protonálódással is párhuzamba állítani, azonban a pta-nak nem a P-, hanem az egyik N-atomja protonálódik ($\text{pK} \sim 6$) híg savakban. A 18. oldalon feltüntetett 12. *séma ii*) folyamatában éppen ezt a protonálódást mutattam be, és ennek a reakciónak, valamint az *iii*) folyamatnak (a pta gyűrűjének felnyílása koncentrált savakban) további részleteit a saját eredmények között is tárgyaltam (ld. 16. *séma*). A pta N-alkilezését jelző *iv*) folyamatról pedig a 17. *sémán* adtam további információkat.

A 12. *séma i*) folyamata annak a köztiterméknek a képződését jelenti, amelyet a pta által katalizált, az aldehidek és akrilsavészterek között lejátszódó Morita-Baylis Hillmann reakcióban azonosítottak [12].



Az *v*) folyamat pedig egy biciklikus vegyület (dapta) képződését mutatja, amelyet a felfedezője által megadott sémával szoktak jellemezni [13]:



[10] Tolman, C. A.: *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.

[11] Otto S., Ionescu A., Roodt A.: *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 4337.

[12] Tang X., Zhang B., He Z., Gao R., He Z.: *Adv. Synth. Catal.*, 349 (2007) 2007.

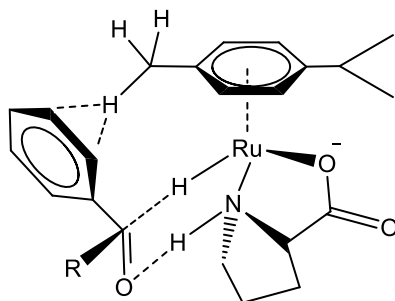
[13] (a) Siele V.I.: *J. Heterocycl. Chem.* 14 (1977) 337; (b) Darensbourg D.J., Ortiz C.G., Kamplain J.W.: *Organometallics* 23 (2004) 1747.

8) A $[(\eta^6\text{-arén})\text{M}(\text{aa})\text{Cl}]$ és AgBF_4 reakciójában trinukleáris komplexeket is elkülönítettek, melyek közül a $\{[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\text{L-pro})]\}_3^{3+}$ (szerkezetét a 47. *sémán* láthatjuk. A komplexnek csak olyan változata ismert, amelyben mindhárom fémion azonos konfigurációjú (R_{Ru} vagy S_{Ru}), és közülük az un. ρ formát ($R_{\text{Ru}}R_{\text{Ru}}R_{\text{Ru}}S_{\text{C}}S_{\text{C}}S_{\text{C}}S_{\text{N}}S_{\text{N}}S_{\text{N}}$) egykristályként is sikerült elkülöníteni. A C-szimmetriájú komplex képződése sztereoselektív koordinációt feltételez. Kérdésem: i) Ez a szelektív kristályosodás eredménye? ii) Folyadékfázisú vizsgálat is igazolta a szilárdfázisú vizsgálat eredményét?

A csak azonos konfigurációjú fémionokat tartalmazó ($R_{Ru}R_{Ru}R_{Ru}$, illetve $S_{Ru}S_{Ru}S_{Ru}$) trimerekhez vezető ciklizáció királis önfelismerés eredménye. A komplexek oldatbeli térszerkezete több tényezőtől függ pl. a fémion, ill. az aminosav anyagi minőségétől, az oldószer polaritásától, a hőmérséklettől. A $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)\}_3]^{3+}$ szobahőmérsékletű metanolos oldatának 1H NMR-spektruma szerint azonban csak a $R_{Ru}R_{Ru}R_{Ru}S_C S_C S_C S_N S_N S_N$ konfigurációjú ρ forma van jelen, és a $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)\}_3](BF_4)_3 \cdot 3 CH_3OH$ egykristályt ebből az oldatból sikerült elkülöníteni ugyanezzel a térszerkezettel.

9) *Az enantioszelektív katalitikus reakciókban a molekuláris felismerés során a katalizátor képes a körülötte lévő molekulahalmazból egy másik molekulát szelektív módon kiválasztani és azzal egy rendezett szerkezetet, komplexet alkotni. Ezeket a szubsztrátum-komplexeket nem kovalens kötések, hanem a sztereoelektronos szempontból komplementer csoportok közötti intermolekuláris másodlagos, vagy gyenge kötőerők tartják össze. Kérdésem: Véleménye szerint milyen kölcsönhatások érvényesülnek a ketonok hidrogénezése során?*

A ketonok izopropanolról történő, félszendvics komplexekkel katalizált redukciójának általánosan elfogadott ún. Noyori-féle mechanizmusa [14] szerint a ketonok nem koordinálnak közvetlenül a fémionhoz. Első lépésként az aminosavat tartalmazó félszendvics komplexek izopropanollal reagálva hidrido-komplexeket alkotnak. Az utóbbiak és a ketonok közötti kölcsönhatást a $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)H]$ és az acetofenonok átmeneti állapotán keresztül szemléltetem. Azért ezt a példát választottam, mert ebben az esetben a H-hidak kialakulása mellett a CH/ π kölcsönhatás is fellép, amit DFT számítások is alátámasztottak.



Az utóbbi kölcsönhatás felléptével magyarázható pl. az, hogy az aromás ketonok redukciói nagyobb enantioszelektivitással játszódnak le, mint az alifásoké [15].

[14] (a) Noyori R., Hashiguchi S.: *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 97; (b) Noyori R., Ohkuma T.: *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 1493.

[15] M. Yamakawa, I. Yamada, E. Noyori: *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2818.

Ismételten köszönöm Bakos Józsefnek, a kémia tudomány doktorának az értekezésem alapos áttanulmányozását, sokoldalú bírálatát és elismerő véleményét.

Debrecen, 2020. június 8.

Katol. H.