

Válasz
Gajda Tamásnak, a MTA doktorának bírálatára

Köszönöm opponensemnek az értekezés alapos áttanulmányozását, elismerő szavait, építő kritikáját. Sajnálom, hogy a gépelési hibák, a pontatlan kifejezések túlélték a többszöri átnézést, javítást is. A 97. oldalon nem a 9. ábrára, hanem a 9. sémára utaltam volna, és ez okozta a jogos hiányérzetet.

A kérdésekre többnyire azok sorrendjében válaszolok, de az 5. és 4. sorszámú kérdésekre adott válaszaim összefüggnek a 2. kérdésre írt megjegyzéseimmel, ezért ezeket a 3. kérdés elé soroltam be.

1./ A 34. oldalon említi a szerző, hogy „a jelek intenzitása alapján a foszfinok 8,5 %-a van foszfbetainként jelen, és ugyanilyen mértékben képződik az aktívabb két foszfin tartalmazó Rh-komplex”. *Ez vajon egyensúlyi adat? A folyamatot leíró 19. séma nem utal egyensúlyi folyamatra, így elvileg elképzelhető, hogy idővel 100 %-ban az aktívabb komplex képződik?*

A szulfonált trifenilfoszfinok és az aktivált olefinek addíciós reakciói egyensúlyra vezető folyamatok, de vízben (különösen savas közegben) nagymértékben a termékek képződésének irányába vannak eltolódva. Ennek az az oka, hogy ebben a közegben (és még inkább a 19. sémán feltüntetett 0,1 M HCl oldatban) a karbanion közttermékek protonálódnak. Talán korrektebb lett volna, ha a 19. sémán a felső nyílnál lényegesen rövidebb, visszafelé irányuló nyilat is feltüntettek.

A hivatkozott közleményünkben a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és maleinsav (MA) reakciójában képződő foszfbetain részaránya (az összes foszfin 8,5%-a) egy adott oldatösszetételre vonatkozik, amelyben a kiindulási $[\text{MA}]/[\text{mtppps}]$ arány 5/3 volt. A kizárólag csak szulfonált foszfin és maleinsavat tartalmazó oldatban a foszfbetain képződése már 1/1 koncentráció aránynál is gyakorlatilag teljes, és ahogy a közleményben írtuk, nagyon gyors folyamat. Ebből akár arra is lehet gondolni, hogy a 34. oldalon megadott adat egyensúlyi állapotot tükröz. Természetesen ez nem zárja ki, hogy a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] \rightleftharpoons [\text{RhCl}(\text{mtppps})_2] + \text{mtppps}$ disszociáció sebessége legyen kicsi, és ez eredményezze a foszfóniumsó lassú képződését. Ugyanakkor ennek némileg ellentmond, hogy a maleinsav $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ által katalizált hidrogénezésében nem észleltek indukciós periódust [1], ami várható lenne akkor, ha a hidrogénezés előrehaladásával párhuzamosan a katalitikusan aktív részecske ($[\text{RhCl}(\text{mtppps})_2]$) koncentrációja számottevő mértékben szintén folyamatosan nőne.

[1] Joó F., Somsák L., Beck M. T.: *J. Mol. Catal.*, 24 (1984) 71.

2./ Az 53. oldalon olvasható, hogy „a *cisz,cisz,transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ jele mellett a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -é is feltűnik, de a három pta-t tartalmazó komplex képződése nem észlelhető.” *Lépcsőzetes komplexképződés során egy köztes összetételű komplex képződésének elmaradása ugyan nem példa nélküli, de mindig meglepő, és a legtöbb esetben valamilyen (elektron)szerkezeti okra vezethető vissza. Ebben az esetben mi eredményezheti ezt?*

Valóban nem túl gyakori a köztes összetételű komplex hiánya, de pl. J. Bjerrum a vízoldható, monoszulfonált trifenilfoszfin Hg-, Bi- vagy Pd-komplexeivel kapcsolatban is észlelte ezt a jelenséget [2]. Az általunk vizsgált rendszerben nemcsak a kérdésben említett 3 pta-t tartalmazó Ru(II)-komplexet, de az 1 pta-tartalmút sem sikerült detektálni. A *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (pontosabban: *cisz-fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO}-O)(\text{dmsO}-S)_3]$) ligandumai közül az O-atomján koordinálódó dmsO viszonylag labilis, amit az is jelez, hogy vizes oldatban *cisz-fac*-

[RuCl₂(H₂O)(dmsO-S)₃] alakul ki [3]. Egy ekv. pta hatására e vízmolekula foszfinra való cserélődését vártuk, de az oldat ³¹P NMR-spektrumában csak a *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] jelét láttuk. E komplexnek a kizárólagos képződésére utal az is, hogy egyetlen izobesztikus pontja van a *cisz*-[RuCl₂(dmsO)₄]-t és a növekvő, de max. 2 ekv. pta-t tartalmazó oldatok UV-vis spektrumainak. E jelenséget azzal magyarázom, hogy a víz helyére belépő foszfin erős transz-hatása miatt a második pta koordinálódása annyira kedvezményezett, hogy az 1 pta-t tartalmazó komplex nem alakul ki érzékelhető koncentrációban.

A *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] kloroformos oldatába 1 ekv. pta-t juttatva még 50 °C-on is lassú reakciót észleltünk, és az oldat ³¹P NMR-spektrumában új jelként csak a *transz*-[RuCl₂(pta)₄]-é látható. Négy évvel a cikkünk megjelenése után leírták, hogy ugyanez (és kizárólag ez!) a komplex már szobahőmérsékleten is gyorsan kialakul a *transz*-[RuCl₂(dmsO-S)₄] és 4 ekv. pta metanolos oldatában. Ezzel ellentétben azt találták, hogy a *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] és 2 ekv. pta metanolos oldatában még hosszabb forralás ellenére is van kiindulási komplex, és mellette kizárólag 4 pta-t tartalmazó komplex képződik [4].

A *transz*-[RuCl₂(pta)₄] kialakulására kézenfekvő feltételezés az, hogy a *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] előbb átizomerizálódik *transz-cisz-cisz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] komplexszé. Az utóbbi komplex pta ligandumjaihoz képest *transz*-helyzetű dmsO ligandumoknak a foszfinra való cserélődése annyira gyors, hogy a 3 pta-t tartalmazó komplex a detektálási határt meghaladó mértékben nem halmozódik fel.

Mindezek alapján mind kinetikai, mind stabilitási okok (azaz a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] nagy stabilitása és gyors képződése a *transz-cisz-cisz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] komplexből) szerepet játszanak abban, hogy a köztes összetételű komplexeket nem tudtuk kimutatni sem mi, sem E. Alessio kutatócsoportja [4].

[2] a) Salvesen B., Bjerrum J.: *Acta Chem Scand.*, 16 (1962) 735.; b) Wright G., Bjerrum J.: *Acta Chem Scand.*, 16 (1962) 1262.; c) Chang J.C., Bjerrum J.: *Acta Chem Scand.*, 26 (1972) 8155.

[3] Alessio E., Mestroni G., Nardin G., Attia W. M., Calligaris M., Sava G., Zorzet S.: *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4099.

[4] Battistin F., Balducci G., Iengo E., Demitri N., Alessio E.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2016) 2850.

5./ Bár a későbbi fejezetek egyértelműbbek ebből a szempontból, a 4.3.1 Nitrilek hidratálása részben a legaktívabbnak talált komplexek nincsenek azonosítva a szövegben (és az eredeti közleményekben sem). *Bár ez nyilvánvalóan nem véletlen, a cisz,cisz,transz-[RuCl₂(dmsO)₂(pta-Bn)₂] + (pta-Bn)Cl valamint az analóg [¹⁷F-C₁₀H₁₄]RuCl₂(pta-Bn)] + 2(pta-Bn)Cl reakcióban nem képződhet túl sokféle termék. Így mégis rákérdezek, hogy milyen összetételű komplexhez (esetleg a (pta-Bn)Cl feleslegének milyen tulajdonságához) rendelhető az alap komplexekénél látványosan nagyobb konverzió?*

Sajnos, a sok próbálkozás ellenére sem sikerült a hatásos komplex(ek) összetételére vagy a (pta-Bn)Cl promotor hatásának okára rájönni. A 2. kérdésre adott válasszal összhangban, a *cisz*-[RuCl₂(dmsO)₄] és 3 ekv. pta (vagy *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] + 1 ekv. pta) vizes oldatában a *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] mellett még 50 °C-on is csak a *transz*-[Ru(H₂O)₂(pta)₄]²⁺-t tudtuk kimutatni. Elvégeztük e reakciót úgy is, hogy a vizes oldatot egy órán keresztül forraltuk, aminek hatására nőtt a *transz*-[Ru(H₂O)₂(pta)₄]²⁺ aránya, de újabb részecske nem képződött. Ugyanezeket a reakciókat pta helyett (pta-Bn)Cl-dal elvégezve még zavarosabb a helyzet, mert a kialakuló *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta-Bn)₂]²⁺ kationhoz – a ³¹P NMR mérések szerint- újabb (pta-Bn)⁺ nem koordinálódik.

A félszendvics Ru(II)-pta komplexek in situ képződését is részletesen tanulmányoztuk. A mérések közül az értekezés 35. sémáján bemutattam a $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ és 4 ekv. pta ($[\text{pta}]/[\text{Ru}]=2$) szobahőmérsékletű reakciójának pta-t tartalmazó termékeit: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{pta})]$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{pta})_2]^+$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})]^+$ és *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$. A $[\text{pta}]/[\text{Ru}]=3$ arányú oldat egy órás forralása után ugyanezen részecskék mellett a 4 pta-t tartalmazó Ru(II)-komplex arányának a növekedése (és néhány nem azonosított részecske) volt észlelhető. A pta-t (pta-Bn)Cl-ra cserélve a ^{31}P -NMR spektrumokban a $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]^+$ és $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})_2]^{2+}$ komplexekhez rendelt jelek mellett több, kis intenzitású, nem azonosítottat is észleltünk.

Felvetődhet, hogy a *transz*- $[\text{RuX}_2(\text{pta})_4]$ (X=Cl, H₂O) képződéséhez rendelhető a megnövekedett aktivitás. A *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -ről már korábban kimutatták, hogy katalizálja a nitrilek hidratálását [5], de ennek a komplexnek az aktivitása nem éri el a *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ és a $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ komplexekét. Ugyanez a kutatócsoport egy tavaly megjelent cikkben azt is megállapította, hogy a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ hatékonysága is növelhető pta hozzáadásával [6], de ebben a rendszerben sem sikerült a mechanizmushoz közelebb kerülni. Nincs mechanizmus javaslat abban a közleményben sem, amelyben a $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2\text{X}]$ (X=pta, (pta-Bn)Cl) komplexeknek a nitril hidratálásban mutatott katalitikus aktivitásáról elsőként beszámoltak [7].

[5] Lee W.-C., Frost B.J.: *Green Chem.* 14 (2012) 62.

[6] Ounkham W.L., Weeden J.A., Frost B.J.: *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 10013.

[7] Cadierno V., Francos J., Gimeno J.: *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 6601.

4./ A 64. oldalon az olvasható, hogy az acetonitril hidratálódását a vizsgált komplexek egyike sem katalizálja (a 2-piridinkarbonitril is csak kis mértékben alakul át), ami a szubsztrát és a Ru-ion közötti erős koordinációs kölcsönhatással magyarázható. *Meglepő ugyanakkor, hogy az acetonitrilhez igen hasonló propionitril 85-95 %-os konverzióval átalakítható. Ez a tapasztalat mivel magyarázható?*

A nitrilek hidratálásának általánosan elfogadott lépései a következők: a fémionhoz koordinálódott nitril amidát köztitermék képződése mellett reagál a vízmolekulával, majd a kialakuló amid távozik a koordinációs szférából. Az intermolekuláris hidratálás szempontjából kedvező, ha a fémion olyan ligandumot is tartalmaz, amely képes a belépő vízmolekula deprotonálódását (pl. H-híd kialakítása révén) elősegíteni [8]. Ismertek olyan katalizátorok is, amelyeknek fémionjához a nitril mellett OH⁻ is koordinálódik, és közöttük intramolekuláris reakció játszódik le. Talán nem szerénytelenség, ha ezt egy saját példán szemléltetem.

Zaragozai kollegákkal együtt állítottuk elő a $[\text{RuCl}(\text{MeCN})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ -t, mely vízben $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{2+}$ -ná, bázikus közegben pedig $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{MeCN})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ -ná alakul, amely katalizálja az acetonitril hidratálását [9]. Két okból választottam ezt a példát:

1) Elsőként azt emelem ki, hogy a vizsgált szubsztrátum – a gyakrabban alkalmazott aromás nitrilekkel szemben – éppen a kérdésben szereplő acetonitril. A propionitril ennél is kevésbé tanulmányozott, mindössze egy olyan közleményt találtam, amely vízben oldott fémkomplexet használt az amiddá váló átalakításához [10]. Ez utóbbi cikkben az alifás nitrilek közül a butiro- és az akrilnitril szerepel a szubsztrátumok között, de az acetonitril nem (lehetséges, hogy sikertelen a hidratálása?), így nem kaptam támpontot a bíráló kérdésének megválaszolásához.

2) A második ok az, hogy a $[\text{RuCl}(\text{MeCN})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ komplex példáján keresztül bemutathatom, hogy az acetonitril olyan erősen kötődik a Ru(II)-ionhoz, hogy vizes oldatban sem cserélődik az oldószer molekulájára.

Ezzel szemben a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] és a benzonitril (PhCN) vizes oldatában –a [RuCl(PhCN)(pta)₄]⁺-n túlmenően– [Ru(H₂O)(PhCN)(pta)₄]²⁺-t és [Ru(OH)(PhCN)(pta)₄]⁺-t azonosítottak [5]. Az általunk használt Ru-komplexek esetén is hasonló, de propionitrilt koordináló akva- és hidroxó-komplexek képződését feltételezem. Sajnos, a propionitril koordinációjára ill. komplexei stabilitására nem találtam adatot vizes közegben. Végző soron tehát az acetónitril stabilis koordinálódása megakadályozhatja olyan más ligandum koordinálódását, ami a vízmolekulát H-hidak révén aktiválhatná.

A későbbi, 6. kérdésre adott válaszom is kitér arra, hogy a vizes/szerves kétfázisú katalitikus rendszerekben fontos adat a szubsztrátumok vízoldhatósága (azaz a vizes fázisban elérhető maximális koncentrációja). Az acetónitril korlátlanul elegyedik vízzel (a tiszta CH₃CN koncentrációja 19,25 M), a propionitril szobahőmérsékleten mért oldékonysága 11,9 w/w% (2,2 M), a benzonitril pedig ≤ 5 g/l (≤ 0,05 M). Amennyiben tehát szubsztrátum inhibíció (is) szerepet játszhat a nitrilek hidratációjában, a propionitril és benzonitril esetében elérhető konverziók ezzel nincsenek ellentmondásban.

[8] Ahmed T.J., S.M.M. Knapp, Tyler D.R.: *Coord. Chem Rev.* 255 (2011) 949.

[9] M. Martin, H. Horváth, E. Sola, Á. Kathó, F. Joó: *Organometallics* 28 (2009) 561.

[10] Sharley D.D.S., Williams J.M.J.: *Tetr. Lett.* 58 (2017) 4090.

3./ A 17. séma/ii folyamatában (58. oldal) képződő vegyület kapcsán a szerző megjegyzi, hogy „nem csak kovalens, de ionos kötéssel is kialakíthatunk hídligandumokat (azaz kétmagvú Ru-komplexeket). Ez érdekes felvetés, de én csak akkor nevezném az ilyen kapcsolatokat hídligandumnak, ha a kétmagvú adduktum feloldva is egyben marad. Igazolható ez pl. vezetőképességi (vagy egyéb) mérésekkel?

A [pta-R]⁺[mtppps]⁻ sók elemanalízise azt mutatta, hogy az ilyen sókban nincs jelen a kiindulási anyagok klorid- ill. Na⁺-ionja, és ugyanezt igazolta a [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(pta-Bn)]⁺[(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(mtppps)]⁻ elemanalízise is. Másképpen fogalmazva: a [pta-Bn]⁺-tartalmú kationos és a [mtppps]⁻-t tartalmazó anionos Ru(II)-komplexek szükségszerűen egymás ellenionjai. Az oldatban végbemenő szétválásukra a vezetőképességi mérés valóban felvilágosítást adhatna, de ilyen vizsgálatot nem végeztünk (kivitelezésére –az NMR-mérésekhez hasonlóan– csak metanolban kerülhetett volna sor, mert a kétmagvú komplex nagyon rosszul oldódik vízben).

Felmerülhet még, hogy a diffúziós NMR mérésekkel meghatározott hidrodinamikai méretből következtessünk arra, hogy a kation és az anion oldatban is együtt marad-e, de ilyen méréseket sem végeztünk. Érdekes azonban megemlíteni, hogy vizsgálták a [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(pta-H)]X (X=PF₆, BPh₄) és a [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(pta-Me)]X (X=OTf, BPh₄) sók kationjainak aggregációs készségét diffúziós NMR mérésekkel. A mérések (az ionpár képződést minimalizáló oldószerként jellemzett) acetónban folytak, és a protonált pta-t tartalmazó só esetén H-hidakkal összekötött dikationok, míg az N-metilezett pta-t tartalmazó só esetén ionpár képződését igazolták [11].

[11] Bolano S., Ciancalconi G., Bravo J., Gonsalvi L., Macchioni A., Peruzzini M.: *Organometallics* 27 (2008) 1649.

6./ 67. oldalon a szerző megjegyzi, hogy „a félig telített termékre vonatkozó jelentős szelektivitás magyarázata az lehet, hogy a *transz*-hex-2-énsav átoldódik a szerves fázisba, és ott átmeneti védelmet talál a további hidrogénezéssel szemben mindaddig, amíg a sokkal

reaktívabb szorbinsav el nem reagál”. Valóban ekkora eltérés van a szorbinsav és a transz-hex-2-énsav lipofilitásában?

Az egymással nem elegyedő folyadékpárokban végzett, ún. kétfázisú reakciók egyik lényeges vonása, hogy gyakran a vizsgált reakciók szelektivitásának jelentős mértékű növekedését észlelhetjük, és ezt az ún. fázistranszfer katalízisben nagyszerűen ki is használják. A jelenséget számos példa elemzésével tárgyalja pl. a „*Chemical Protection by Phase Separation and Phase Transfer Catalysis*” c. közlemény [12]. A cikk legfontosabb megállapítása az, hogy vizes fázisban oldott A reaktáns és a szerves fázisban oldott B reaktáns esetében a C (D stb.) közttermék(ek) és végtermékek akkor dúsulnak fel a szerves fázisban, ha megoszlási állandójuk kellően nagy a szerves fázis javára, de egymástól nem feltétlenül kell jelentősen különbözniük. Nagy szelektivitás eléréséhez a kiindulási anyag és a termék(ek) kémiai reaktivitásának sem szükséges nagymértékben eltérnie, bár természetesen az is hozzájárul a szelektivitáshoz, ha a termék(ek) további reakciója lassabb, mint a képződés(ük)é. Ugyanakkor arra is találunk példát, hogy az elsődleges reakció terméke lényegesen reaktívabb, mint a kiindulási anyag, de a fázisok kellő megválasztásával a primer termék nagy szelektivitással állítható elő. Ezen lehetőségek kiaknázására a „*Two-Phase Catalysis: A Strategy for Avoiding Consecutive Reactions as Exemplified in the Telomerization of Butadiene and Ammonia*” c. közlemény már a címében is utal [13].

Esetünkben az A reaktáns a katalizátor valamilyen hidrido-származéka, erősen hidrofil jellegénél fogva lényegében nem oldódik át a szerves fázisba (etilacetát). A szorbinsav csak kevésbé oldódik vízben ($S_{H_2O, 20^\circ C} = 1,6 \text{ g/L}$, azaz $14,3 \text{ mM}$), oktanol-víz megoszlási hányadosa, $\log P_{ow} = 1,33$ ($P = 21,4$) – mindkettő kísérleti adat [14]. A transz-2-hexénsav rendkívül rosszul oldódik vízben, ezért kísérletes oldékonysági és megoszlási adatai nem érhetőek el, de számított értékek találhatók az irodalomban. Oldékonyságát így $S_{H_2O, 25^\circ C} = 6,16 \text{ g/L}$ (!) ($54,0 \text{ mM}$) értéknek találták, ami kissé meglepő annak ismeretében, hogy ugyanabban az adatbázisban [15] erősen hidrofób, gyakorlatilag vízben oldhatatlan anyagként írják le. A szintén számításokkal meghatározott oktanol-víz megoszlási adat: $\log P_{ow} = 1,81$ ($P = 64,6$). Ezek az adatok azt jelzik, hogy mind a szorbinsav, de különösen az első hidrogénezési lépés terméke, a transz-2-hexénsav erősen lipofil, és így teljesül az a föltétel, hogy a fázisszeparáció révén a transz-2-hexénsav ne szenvedjen további redukciót. Sajnos, e két vegyület víz és etilacetát közötti megoszlására vonatkozó adatokat nem találtam az irodalomban, és minden bizonnyal rontja a reakció szelektivitását az is, hogy a víz és az etilacetát valamelyest oldódnak egymásban.

[12] A. Brandström: *J. Mol. Catal.* 20 (1983) 93.

[13] T. Prinz, W. Keim, B. Driessen-Hölscher: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1708.

[14] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sorbic-acid#section=Vapor-Pressure> (utoljára felkeresve: 2020. 05. 24)

[15] <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0010719> (utoljára felkeresve: 2020. 05. 24)

7./ A 74-75. oldalon a szerző a $[CpRuCl(pta-Me)_2](OTf)_2$ komplex által katalizált (redox) izomerizáció konverziójának szokatlan pH-függését értelmezi, ami szűk pH-tartományban (pH 4-5 között) mutat maximumot. A magyarázat a viszonylag nagy koncentrációban jelenlévő foszfát puffert jelöli meg okként, a pH 5 feletti konverzió csökkenést az oldatban megjelenő HPO_4^{2-} és a katalizátor kölcsönhatásához rendeli. Bár pH 6-nál a HPO_4^{2-} mennyisége valóban összemérhető a katalizátor koncentrációjával, pH ~ 5.1-nél annál jóval kisebb, a konverzió mégis közel azonos (alacsony érték) ezen a két pH-n. Ugyanakkor fenti magyarázat nem értelmezi a pH 4,0-4,5 között tapasztalt növekedését a konverzióknak (ami nem párhuzamos a

H₂PO₄²⁻ koncentrációjának növekedésével). Tudom, bírálóként jóval könnyebb helyzetben vagyok, mégis megkérdezem: nem lehetséges, hogy a fentieknél összetettebb okra vezethető vissza a 11.a ábrán látható maximum görbe?

A bíráló joggal észrevételezi, hogy a H₂PO₄⁻ és HPO₄²⁻ koncentrációinak pH-tól függő változása *önmagában* nem magyarázza az allil-alkoholok [CpRuCl(pta-Me)₂](OTf)₂ által katalizált redox izomerizációjának maximumgörbe szerinti változását a pH függvényében, és azt sem, hogy a maximális sebesség pH = 4,7 körül tapasztalható. A jelenség szükségszerűen összetettebb okok miatt áll elő, még ha ezek felderítése nem is egyszerű. Mik lehetnek ezek az okok?

A kérdésre több szinten is adható válasz.

1) Az értekezés 69-70. oldalán tárgyalom az allilbenzol izomerizációját vizes-szerves kétfázisú rendszerben, amikor is szintén maximális reakciósebességet észleltünk pH ≈ 5 körül. Ahogy ott is írtam, egy ilyen pH-függés értelmezhető az ún. π-allil mechanizmussal (Értekezés, 69. o, 9. ábra). Ennek első lépésében proton lép ki a katalitikus reakció első köztitermékéből, majd az ennek révén kialakuló π-allil köztitermékéből egy protonálódási lépésben válik szabaddá az izomerizált végtermék. Egy hasonló mechanizmus elképzelés az allil-alkoholok redoxi izomerizációjára is általánosan elfogadott (π-hidroxi-allil köztitermék részvételével), és az általunk vizsgált rendszerekben is feltételezhető.

2) Erre az alapra épül rá az, hogy a foszfát puffer anionjai (arányuk a puffer pH-jától függően változik) kölcsönhatnak a katalizátorral. Ennek molekuláris részleteit nem vizsgáltuk, de a [CpRuCl(pta-Me)₂]²⁺ ill. a vizes oldatban belőle létrejövő [CpRu(H₂O)(pta-Me)₂]³⁺ valamint a kétértékű anion, HPO₄²⁻ kölcsönhatása előidézheti a katalitikus aktivitás csökkenését. Az értekezés erre vonatkozó részének érdeméül éppen azt tartom, hogy az általános pH-hatás mellett felhívja a figyelmet a széles körben használt foszfátpuffer lehetséges specifikus kinetikai hatására.

3) A kép még ennél is bonyolultabb lehet. Nem képezi az értekezés részét a spanyol együttműködő partnereinkkel írt, „Evaluation of catalytic activity of [RuClCp(dmoPTA)(PPh₃)](OSO₂CF₃) in the isomerization of allylic alcohols in water (dmoPTA = 3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane),” c. közleményünk, melyben egy részben hasonló (más szempontból erősen különböző) katalizátor hatásának pH-függését vizsgáltuk allil-alkoholok izomerizációjában [16]. Ebben az esetben a részletes kinetikai vizsgálatok eredményeinek értelmezéséhez azt kellett feltételeznünk, hogy a bruttó reakció két kapcsolt katalitikus reakcióúton (ciklusban) egyidejűleg lejátszódó reakciók eredőjeként megy végbe.

[16] Mena-Cruza A., Serrano-Ruiz M., Lorenzo-Luis P., Romerosa A., Kathó Á., Joó F., Aguilera-Sáez L.M.: *J. Mol. Catal. A: Chemical* 411 (2016) 27.

8./ A 80. oldalon olvasható, hogy „A nehézvízben oldott NaHCO₃ hidrogénezésekor csak a [{Ru(mtpms-Na)₂(μ-Cl)₂] jelenlétében keletkezik DCO₂⁻, a Ru-nitrozil katalizátorokkal kivitelezett redukcióban azonban csak HCO₂⁻ detektálható (azaz ekkor nem játszódik le katalitikus D/H csere).” *A vonatkozó irodalmat nem ismerve, bennem felmerült a kérdés, hogy csak katalitikus D/H csere lehetséges-e, vagy esetleg megtörténhet egy a hidrid komplex és az oldószer D₂O között lejátszódó (nem katalitikus) D/H csere is (ami a Ru-nitrozil komplexeknél valamiért jóval lassabb)?*

Az említett közegben valóban lejátszódik a $H_2 + D_2O = HD + HDO$ továbbá (kisebb mértékben) a $HD + D_2O = D_2 + HDO$ egyensúlyra vezető reakció [17], és éppen a különféle vízőldható Rh(I)- és Ru(II)-foszfinkomplexek *katalitikus* hatására (ez természetesen egy adott Ru(II)-hidrid komplex és a fémion között nem katalitikusnak tekinthető). A vizsgált fémkomplexek között a kérdésben is említett $[Ru(mtppps-Na)_2(\mu-Cl)_2]$ mutatta a legnagyobb katalitikus aktivitást (olyannyira, hogy H_2/D_2O csere révén D_2 -ben dúsított H_2 előállítására is alkalmas volt). A DCO_2^- képződés magyarázata éppen az lehet, hogy az oldatban az Ru(H) és Ru(H)(H) részecskék mellett Ru(D), Ru(H)(D), Ru(D)(D), és Ru(HD) mono- és dihidridek valamint molekuláris hidrogénkomplexek is képződnek [18], melyek reakciója a hidrogénkarbonáttal deuterált formiátot is eredményez. Sajnos az említett H/D-csere reakciók részletes vizsgálata korábban történt, mint az $[RuCl_3(NO)P_2]$ (P= *mtppps-Na*, *mtppts-Na_3*) komplexek előállítása és tanulmányozása, így annak H/D cserében mutatott katalitikus aktivitásáról nincs adatunk. A bíráló felvetésével összhangban elképzelhető, hogy ez az aktivitás kisebb, mint a $[Ru(mtppps-Na)_2(\mu-Cl)_2]$ -é (a HCO_3^- hidrogénezésében is az utóbbi komplex volt a hatékonyabb).

[17] Kovács G., Nádasdi L., Laurency G., Joó F.: *Green Chem.* 5 (2003) 213.

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

9./ A 83-84. oldalon (4.3.5 fejezet) a szerző összehasonlítja az L-alanin és L-prolin $[{\eta^6-C_{10}H_{14}}Ru(aa)]_3$ típusú komplexeinek katalitikus hatását szubsztituált aceto-, illetve propiofenonok redukciójára. A tapasztalat az volt, hogy az enantioszelektivitás jóval kedvezőbb, ha a merevebb szerkezetű aminosav (L-prolin) komplexét alkalmazzák katalizátorként. *Van-e valamilyen információ az iPrOH-H₂O elegyben 83 °C-on kialakuló diasztereomerek arányáról? Lehetséges-e, hogy a prolin gyűrűjének nagyobb térkitöltése és rigiditása mellett a komplexeiben kialakuló, az 1:1-től eltérő diasztereomer arálynak is köze van a sztereoselektivitáshoz?*

Együttműködésünk kezdetekor a Zaragozai Egyetem munkatársai már lezártak tekintették az általuk előállított komplexeknek diklórmetánban, acetonban, metanolban és vízben végzett sztereokémiai vizsgálatait. Ezek egyébként elegendőek lettek volna a közös munka kezdeti célkitűzésének megvalósításához. A terv ui. az volt, hogy e komplexek vizes oldataival katalizáljuk az oxovegyületek vizes-szerves kétfázisú redukcióját (felhasználva az ilyen típusú reakciókban felhalmozódott debreceni tapasztalatokat). Az aldehidek Na-formiátról történő redukciója során azonban a katalizátorok inaktíválódtak, amit nem észleltünk akkor, ha H-forrásként (és oldószerként) izopropanolt használtunk. Az oldószer megváltoztatása azonban nem vonta maga után a sztereokémiai vizsgálatok izopropanolos oldatokra való kiterjesztését. Később mások is tanulmányozták az aminosavakat tartalmazó félszendvics komplexek katalitikus aktivitását a ketonok izopropanolról történő redukciójában, de ők sem közöltek pl. izopropanolban mért sztereokémiai vizsgálatokat [19-21].

E cikkekben –a mi megállapításainkkal összhangban– az a nagyon leegyszerűsített kép rajzolódik ki, hogy: a) minél hosszabb és elágazóbb az α -szénatomhoz kapcsolódó oldallánc annál nagyobb az egyik diasztereomer aránya a másikhöz képest; b) ugyanezt a hatást a merevebb vázú, ciklikus aminosavak nagyobb mértékben idézik elő, mint az aciklusosok. Ezért (a bíráló felvetésével összhangban) helyesebb lenne a következő megfogalmazás: A prolinnak (pro) az alaninnál nagyobb térkitöltése és rigiditása azt eredményezi, hogy a diasztereomerek egyike túlsúlyba kerül, és ennek következtében a katalitikus reakció 71%-os enantioszelektivitással játszódik le $[{\eta^6-C_{10}H_{14}}Ru(L-pro)]_3(BF_4)_3$ jelenlétében.

- [19] (a) Ohta T., Nakahara S., Shigemura Y., Hattori K., Furukawa I.: *Chem. Lett.*, (1998) 491; (b) Ohta T., Nakahara S., Shigemura Y., Hattori K., Furukawa I.: *Appl. Organomet. Chem.*, 15 (2001) 699.
- [20] Faller J.W., Lavoie A.R.: *Organometallics*, 20 (2001) 5245.
- [21] Biancalana L., Abdalghani I., Chiellini F., Zacchini S., Pampaloni G., Crucianelli M., Marchetti F.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2018) 3041.

Ismételten köszönöm Gajda Tamásnak, a MTA doktorának dolgozatom gondos átnézését és az arról alkotott kedvező véleményét.

Debrecen, 2020. június 8.

