

Válasz
Valyon Józsefnek, a kémiai tudomány doktorának bírálatára

Hálás vagyok opponensemnek az értekezésem gondos áttanulmányozásáért, elismerő szavaiért és jobbító szándékú kritikájáért. Megjegyzéseire, gondolkodásra készítő kérdéseire azok sorrendjében válaszolok.

Először a tézisekkel összefüggő, általánosabb megállapításokra reagálok:

- a. Törekedtem arra, hogy a disszertáció alapjául választott közleményekben szereplő ismereteket rendszerezem, és azokból általánosabb következtetéseket vonjak le. Sajnálom, hogy ezt az igyekezetet a tézispontok nem mutatják maradéktalanul.
- b. Bírálom helyesen látja, hogy a tézisekben használt igéket azért használtam többes számban, mert nem kívántam elvitatni a társszerzők hozzájárulását. Legjobb meggyőződésem szerint csak olyan eredményeket foglaltam össze az értekezésben és a tézisekben, melyek meghatározó hozzájárulással végzett kutatásokból eredtek.

A továbbiakban csak azokat a tézispontokat tüntetem fel, amelyek kérdést, javaslatot vagy megjegyzést váltottak ki:

1.) 3.1.1. tézis

„Az a felismerés, hogy a vizsgált aril- illetve alkil-dihalogenidek egyszerre vagy egy pta-t, vagy két pta-t összekapcsolva alkileznek, magyarázat és valamilyen szabályszerűség megállapítása nélkül, véleményem szerint, nem túl értékes.”

A pta N-alkilezésével alapvető célunk volt, hogy kétfogú P-donor ligandumokat állítsunk elő. Kísérleteink megkezdése előtt egyetlen irodalmi adat volt: az 1,4-dijodo-bután és egy ekv. pta reakciójában képződő N-alkilezett pta-t egykristályként elkülönítették, és meghatározták a szilárd fázisú szerkezetét [1]. Ez a reaktánsarány a mi terveinknek nem felelt meg, ezért a rendelkezésünkre álló 1,4-dibromo-butánt két (ill. több) ekvivalens pta-val reagáltattuk. Az oldat ³¹P NMR-spektrumában a szabad pta jele már utalt arra, hogy a termék kettő helyett csak egy pta-t tartalmaz, de ugyanerre jutottunk a szilárd formában elkülönített vegyület elemanalízise és molekulaszervezete alapján is. Az alkilezőszert 1,4-bisz-(klorometil)-benzolra cserélve a várt, kétfogú terméket kaptuk, amelyet hídligandumként alkalmaztunk félszendvics Ru-komplexek összekapcsolására. Később kimutatták, hogy az 1,2-, 1,3-, valamint 1,4-bisz-(bromometil)-benzolokkal [2], valamint a 2,6-bisz(bromometil)-piridinnel [3] is két, a trisz(klorometil)-benzollal [4] pedig 3 pta-t tartalmazó kationok keletkeznek. Mindebből az a következtetés kínálkozik, hogy az aromás gyűrűhöz kapcsolódó XCH₂-csoportok (X=Cl vagy Br) mindegyike képes alkilezni a pta-t. Ellenpéldaként azonban csak az 1,4-dibromo-butánnal végzett kísérlet van (az 1,4-dijodo-butánnal végzett kísérlettől eltekintettem, mert eltérő reaktánsarányt alkalmaztak). Megítélésem szerint az általánosításhoz több eredményre lenne szükség.

[1] Forward J.M., Staples R.J., Fackler J.P.: *Z. Kristallogr.*, 211 (1996) 129.

[2] Krogstad D.A., Gohmann K.E., Sunderland T.L., Geis A.L., Bergamini P., Marvelli L., Young V.G.: *Inorg. Chim. Acta*, 362 (2009) 3049.

[3] Atrian-Blasco E., Gascon S., Rodriguez-Yoldi J., Laguna M., Cerrada E.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2016) 2791.

[4] Burgoyne A.R., Kaschula C.H., Parker M.I., Smith G.S.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2016) 1267.

2.) 3.1.1. tézis

„Kérdéses, hogy az oxidálódásra érzékeny protonált pta-val képzett fémkomplex katalizátoroknak lehet-e jelentőségük vizes fázisú katalitikus reakciókban?”

Az említett vegyülettel –a feltárt mellékreakciók (az adamantángyűrű felnyílása, majd az azt követő oxidáció) miatt– nem képeztünk komplexeket.

3.) „A 3.1.3. tézis a következően kezdődik. „Felismertük, hogy a pta nem, de a mtppps foszfóniumsókat képez alifás és aromás aldehidekkel.” Magyarázat nélkül nem gondolom tézisértékűnek a megállapítást, hogy a pta nem reagált aldehidekkel.”

Kevésbé szerencsésen fogalmaztam az idézett mondatomat, mert a hangsúlynak a mtppps-t tartalmazó foszfóniumsókon kellene lenni. Vízben való keletkezésük felismerése ui. a szakterület kutatóit is meglepte, mert az aldehidek és PPh₃ addícióját korábban csak szigorúan vízmentesített szerves oldószerekben tapasztalták. A mondat első felével pedig az alifás és aromás foszfin tulajdonságainak jelentős eltérésére akartam utalni.

4.) 3.2.1.1 tézis

„Jelölt komplex-heterogenizálási eredményei nem nagyon illenek a tézispont fent említett gondolatkörébe, hiszen, mint K5 közleményből kiderül, a szol-gél eljárás során a komplex erősen nem kötődik a keletkező szilikagélhez, csupán bezáródik a szárított gél pórusaiba. A komplex heterogenizálás vagy tesztreakció (allil-benzol kettőskötés izomerizáció) során bekövetkező szerkezeti változásáról nem találtam információt, holott, ha ilyen változások kimutathatók lettek volna, az megteremthette volna a kapcsolatot a tézis első felével”

Elfogadom a bíráló érvelését: a 3.2.1.1 tézis utolsó mondatát ahhoz a 3.3.3. tézishez kellett volna csatolnom, amely ezeknek a heterogenizált komplexeknek a katalitikus felhasználásáról szól.

5.) 3.2.1.1 és a 3.2.1.2 tézisek összevonását javasolta a Bíráló

Kétségtelen, hogy feszegebb lett volna a mondandóm kifejtése, ha a javaslatnak megfelelően pl. a következőképpen fogalmazom meg a következtetéseimet:

Míg a szerves oldószerben oldott Ru-kloro komplexekből a halogenidet –az azzal rosszul oldódó sót képző– fémionnal szokás eltávolítani, addig kísérleteink szerint a klorid disszociációja spontán bekövetkezik, amikor ugyanezen komplexek vízdoldható analógiáit vízben oldjuk. Ezzel értelmezhető, hogy az általunk kidolgozott eljárással előállított [RuHCl(CO)(mtppps-Na)₃] vizes oldatában csaknem kizárólagosan [RuH(H₂O)(CO)(mtppps-Na)₃]⁺ van jelen. Nemcsak az oldószer molekulái, de az oldat egyéb anionjai pl. OH⁻ vagy a H₂ heterolitikus hasadásából származó H⁻ is beléphetnek a koordinációs szférába. E folyamatok lejátszódása az oldatok savanyodásával járnak, amit észleltünk a [{RuCl(mtppps-Na)₂}]₂(μ-Cl)₂ vízben való oldásakor vagy H₂-nel való reakciójakor. Mind pH-potenciometrius, mind ¹H és ³¹P NMR spektroszkópiai mérésekkel bizonyítottuk, hogy 1 bar H₂ nyomáson savas oldatban [HRuCl(mtppps-Na)₃] és [{HRu(mtppps-Na)₂}]₂(μ-Cl)₂ képződik (~ 9/1 arányban), míg bázikus közegben *cisz, fac*-[H₂Ru(H₂O)(mtppps-Na)₃] alakul ki. Felismertük, hogy NaI jelenlétében pH<5 oldatokban [HRuI(mtppps-Na)₃], míg NaHCO₂ vizes oldatában *transz*-[H₂Ru(X)(mtppps-Na)₃] (X=H₂O, HCOO⁻) komplexek keletkeznek.

6.) 3.2.1.3 tézis

„Miért kell 100 bar H_2 a hidrid komplex kialakításához és miért kell fenntartani a 100 bar nyomást az NMR vizsgálat során? A K12 közlemény szerint CO_2 és HCO_3^- redukálási kísérleteket 30 bar H_2 nyomáson folytattak. Véltetően ezen a nyomáson is kialakul az aktív hidrid komplex.”

Az ezredfordulón Magyarországon még nem volt lehetőség nyomás alatt végzett NMR-vizsgálatokra, de korábbi kollegám, Laurenczy Gábor az EPFL (Lausanne, Svájc) munkatársaként már hosszabb ideje foglalkozott ilyen mérésekkel. Az általa rutinszerűen használt reakciókörülmények között, azaz 100 bar H_2 nyomáson tanulmányozták az akkori diákkörös hallgatómmal (Opre Zsuzsa) a Ru-nitrozil komplexeink átalakulását. Az új részecskék kialakulását, esetleges időbeli változását azoknak az NMR-spektrumoknak segítségével követtük, amelyeket ugyanabban a 100 bar nyomáson lezárt (és folyamatosan a mágneses térben tartott) NMR-csőben vettek fel. Bár az értekezésben nem esik szó erről, de ellenőriztük, hogy a katalitikus kísérletekben alkalmazott 30 bar nyomáson is kialakulnak a $[HRu(NO)(mtpms-Na_3)]$ és a $[HRu(NO)(mtppts-Na_3)]$ komplexek.

7.) „A 3.2.2.2 tézis új ruténium és ródium pta komplexek előállítására és szerkezetének meghatározására vonatkozik. A tézis inkább leíró jellegű: adott kísérletekben kapott konkrét eredményeket ír le. A komplexek és az eredmények újak, de törvényszerűségek megfogalmazását szerintem nem alapozzák meg.”

A bírálóat összegzésében szerepel: „Nem tartom tézisértékűnek a 3.2.2.2 tézisben megfogalmazott eredményeket.”

Sajnálom, hogy nem sikerült kielégítően megfogalmaznom a mások által is fontosnak tartott eredményeket: a pta-komplexekkel foglalkozó cikkeim közül éppen arra a kettőre érkezett eddig a legtöbb (127, illetve 111) független hivatkozás, amelyek az új Ru- és Rh-pta komplexek előállításáról és tulajdonságairól szólnak. Talán jobb lett volna a következőképpen kiemelni az újdonóságokat:

Megállapítottuk, hogy MCl_3 ($M=Ru, Rh$) és feleslegben alkalmazott pta reakciójában a maximális számú foszfint tartalmazó komplexekhez, azaz *transz*- $[RuCl_2(pta)_4]$ -hez, illetve $[RhCl(pta)_3]$ -hoz jutunk. A maximálisnál kisebb számú foszfint koordináló Ru(II)-komplexhez pl. ligandumcsere vezethet: $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ és 3 ekvivalens pta közötti vizes-szerves kétfázisú reakció *mer,transz*- $[RuCl_2(H_2O)(pta)_3]$ -t eredményez ($[pta]:[Ru]=4$ arány esetén azonban *transz*- $[RuCl_2(pta)_4]$ képződik). A felsorolt komplexek sósavas oldataiban a koordinált foszfinok egy-egy N-atomja protonálódik, és az ennek révén kialakuló, kiterjedt H-hidas hálózatok elősegítik a vegyületek kristályosodását. Ennek eredményeként egykristály röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg az elsőként előállított *cisz*- $[RhCl_2(pta-H)_2]Cl$, *cisz*- $[RuCl_2(pta)_2(pta-H)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$, *mer*- $[RuCl_3(pta-H)_3]Cl_2$, valamint az abból fény hatására kialakuló *fac*- $[RuCl_3(pta-H)_3]Cl_2$ szilárd fázisú molekulaszervezetét.

8.) 3.2.2.3 tézis

„A *cisz*- $[RuCl_2(dmsO)_4]$ -ből kétszeres moláris feleslegű pta-val két dmsO vizes oldatban, sötétben is lecserélődik pta-ra. Erre nézve a dolgozatban nem találtam utalást. Feltételezem, hogy háromszoros moláris feleslegű pta mellett hasonló körülmények között, sötétben, nem keletkezik a *cisz* izomerből *mer,transz*- $[RuCl_2(H_2O)(pta)_3]$ komplex, amiből megvilágítás hatására bizonyítottan kétmagvú Ru-komplex alakul ki. Lehet, hogy fény hatására viszont

keletkezik a $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -ből $mer,trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ komplex és már szobahőmérsékleten tovább alakul a kimutatott kétmagvú komplexé?”

Sajnálatosan az értekezésből kimaradt (csak a vonatkozó K18 közleményben szerepel), hogy az 52-53. oldalakon leírt vizsgálatokat –a kiindulási Ru(II)-komplex fényérzékenysége miatt– sötétben végeztük. Az értekezés 53. oldalán leírt megállapítást helyesen az aláhúzással kiemelt kiegészítéssel kellett volna megfogalmaznom: „A $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ szobahőmérsékletű vizes oldatához 2 ekv. pta-t adva ugyancsak $cis,cis,trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ képződik fénytől elzárt oldatban.”

A lépcsőzetes komplexképződés feltételezése miatt olyan kísérleteket is végeztünk, hogy a $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ sötétben tartott, szobahőmérsékletű vizes oldatához 4 ekv. pta-t négy egyenlő részletben adtunk. Az első illetve a második részlet után csak $cis,cis,trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ jelének az intenzitása változott a ^{31}P NMR-spektrumban, és a harmadik részlet hozzáadását követő félórán is ez volt a helyzet. Később azonban fokozatosan növekedett a $\delta = -52,9$ ppm (s) jel, ami nem a $mer,trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$, hanem a $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pta})_4]^{2+}$ képződésére utalt.

A legutóbbi lépést azzal a módosítással is elvégeztük, hogy miután 1 ekv. pta-t juttatunk a $cis,cis,trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ oldatába, besugároztuk azt: a sárga oldat rövid ideig zöldessé vált, majd ismét sárga lett. Az oldat ^{31}P NMR-spektrumában pedig anélkül jelent meg a $[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$ $\delta = -14,60$ ppm (s) jele, hogy a $mer,trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ jelcsoportjai feltűntek volna.

9.) 3.2.2.4 tézis

„Jelölt szorgalmához nem fér kétség, azonban ennyi ligandumcserés kísérlet után talán lett volna lehetőség valamilyen törvényszerűség felvázolására is”

„Nem tartom tézisértékűnek a 3.2.2.4 ... tézisben megfogalmazott eredményeket.” (idézet a bírálóat összegzéséből)

Az un. in situ katalizátorok előnyösek, mert a./ mellőzhetőek a gyakran több lépéses, bonyolult előállítások; b./ a kiindulási anyagok célzott változtatásával viszonylag egyszerűen befolyásolhatóak a katalitikus sajátságok. Kutatásaim egyik célkitűzése ezért az volt, hogy vízoldható foszfinok és vízoldható Ru-prekursorok vizes közegű reakcióiban képződő in situ komplexek összetételét megállapítsam nemcsak inert, de –a hidrogénezési reakciókban való felhasználásra gondolva– H_2 atmoszférában is. Míg az előző tézispontban a $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, addig ebben a tézispontban a $[\{\eta^6\text{-arén}\text{RuCl}_2\}_2]$ (arén= benzol, *p*-cimol) Ru(II)-prekursorokkal kapott eredményeket mutattam be. Metanolos oldataikban vízoldható foszfinokkal különböző félszendvics komplexeket preparáltunk. A termékek vizes oldataiban képződő (a víz nem „ártatlan” oldószer!) részecskéit hasonlítottuk össze a vizes közegben in situ képzett Ru(II)-pta komplexekkel. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]^+$ in situ képződése adott alapot pl. a komplex heterogénizálására is: a Merrifield-gyantához rögzített pta-t reagáltattuk a $[\{\eta^6\text{-cimol}\text{RuCl}_2\}_2]$ oldatával.

Valószínűleg, jobban kifejezné az eredmények jelentőségét a következő megfogalmazás:

Megállapítottuk, hogy a $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ vizes oldataiban ugyanazon $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}(\text{X})(\text{pta})]$ és $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuX}(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})]^+$ részecskék vannak jelen, mint amilyenek a $[\{\eta^6\text{-arén}\text{RuCl}_2\}_2]$ és 2 ekv. pta vizes oldataiban kialakulnak. Kimutattuk, hogy további pta-t juttatva ugyanezen oldatokba $[(\eta^6\text{-arén})\text{Ru}(\text{pta})_2\text{X}]^+$ kationok is képződnek (inert atmoszférában $\text{X}=\text{Cl}$, míg H_2 jelenlétében $\text{X}=\text{H}$). A $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{pta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\text{pta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molekulaszerkezetét is meghatároztuk egykristály röntgendiffrakciós módszerrel. Az utóbbi komplex

heterogenizált formáját is előállítottuk a Merrifield-gyantához rögzített pta (ld. 3.1. séma/iii folyamat) és a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]_2$ reakciójában.

10.) 3.3.1 tézis

„A konkrét mérési eredmények leírása mellett bíráló várna valamit a hatásmechanizmusról, de legalább magyarázatot a talált jelenségre. Az eredményeket e nélkül kevésnek találom egy tudományos tézishez.”

A 3.2.2.3 tézispontokhoz fűzött magyarázatomban szó esik arról, hogy milyen komplexeket sikerült azonosítanunk a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t és 3 ekv. pta-t tartalmazó vizes oldatban. Annak alapján azonban nem tudtuk megfejtetni, hogy miért aktívabb a nitrilek hidratálásában ez az oldat, mint a *cisz*,*cisz*,*transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ vizes oldata. A benzamid képződését még hatékonyabban elősegítő *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t és 3 ekv. (pta-Bn)Cl-t tartalmazó vizes oldat NMR-spektrumát is vizsgáltuk, de az –a szabad foszfin jelétől eltekintve– alig különbözött a *cisz*,*cisz*,*transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Bn})_2]\text{Cl}_2$ vizes oldatáétól. Nem tudunk új részecskét detektálni a $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2]_2$ -t és 6 ekv. foszfin ($n_{\text{P}}/n_{\text{Ru}}=3$) összetételű vizes oldatokban sem. Felelőtlenység lett volna valamilyen spekulatív részecskével felírni egy analógiákon alapuló mechanizmust.

E hiány ellenére is értékesnek gondolom, hogy az általánosan használt korrozív erős sav (vagy bázis) helyett a kereskedelmi forgalomban kapható Ru(II)-prekursorok és az oxigént is tűró foszfin vizes oldataival enyhe körülmények között, akár levegőn is hatékonyan lehet nitrilekből szelektíven amidokat előállítani.

11.) 3.3.2. tézis

„Kérdés csak annyi, hogy a konverzió és szelektivitás 8. ábrán bemutatott időfüggése nem függvénye-e a kevertetési sebességnek?”

A kétfázisú katalízis hatékonysága valóban függvénye a keverés sebességének, így ezt a paramétert folyamatosan ellenőrizzük, és állandó értéken tartjuk. A keverőt olyan percenkénti fordulatszámmal (általában 800 rpm) használjuk, amelynek kisebb módosulása nem befolyásolja a reakciósebességet.

12.) „A 3.3.3. tézis tézisértékű része az $[\text{Ru}(\text{mtpms-Na})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ katalizátoron lejátszódó allilbenzol izomerizáció pH-függésének értelmezése a π -allil mechanizmus alapján. A reakciót érintő, további kísérleti eredmények érdekesek, de értelmezésük, magyarázatuk hiányzik. Miért nem aktív a vízoldható $\text{RuCl}_2(\text{pta})_4$ komplex, és miért aktív a nem vízoldható $\text{RuCl}_2(\text{tpp})_3$ komplex?”

A $[\text{RuCl}_2(\text{tpp})_3]$ -nal szemben a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ koordinatíven telített komplex, ezért az átalakítandó szubsztrátum csak akkor tud a fémionhoz kötődni, ha valamelyik ligandum távozik annak belső szférájából. A *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ vizes oldatában a halogenid disszociációja spontán nem játszódik le, a *cisz*- $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_4]^+$ csak besugárzás hatására képződik [5].

[5] Girotti R., Romerosa A., Mañas S., Serrano-Ruiz M., Perutz R.N.: *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 3692.

13.) „Egy-egy tézisbe összevonhatónak tartom a 3.3.4, 3.3.5 és a 3.3.6 tézist”

Mindhárom tézis azonos reakciótypust tárgyal, és ez alapot adhat az összevonásukra, ami a következőképpen fogalmazható meg:

Igazoltuk, hogy a $[\{\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, a $[\{\text{RuCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ és számos félszendvics Ru(II)-pta komplex katalizálja az allilalkoholok pH-függő, vizes-szerves kétfázisú redoxi izomerizációját. Felismertük, hogy a pufferek egyes anionjai (pl. HPO_4^{2-} , CO_3^{2-}) kölcsönhatnak a komplexekkel, és módosítják azok katalitikus sajátságait. Bizonyítottuk, hogy a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ vizes oldata, illetve ugyanezen komplex Merrifield-gyantán rögzített változata több ciklusban ismételt felhasználható Na_2CO_3 jelenlétében. Maga a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\text{pta})]$ (melynek szilárd fázisú molekulaszervezetét is meghatároztuk) azonban semleges oldatokban is aktív. Megállapítottuk, hogy a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ csak redukálószer jelenlétében katalizálja az allilalkohol átalakulását: Na-formiát oldatokban kizárólag keton, míg 1 bar H_2 nyomáson kevés telített alkohol is képződik. A *cisz,cisz,transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{P})_2]$ (P = pta, (pta-Bn)Cl, (pta-Me)OSO₂CF₃) komplexek kevésbé hatékonyak, és csak a ketonok képződését katalizálják.

14.) 3.3.7. tézis

„Kérdés, hogy miért pont ezeknek, a mások által ugyan még a reakcióban nem használt katalizátoroknak a vizsgálatát gondolta Jelölt érdekesnek? Megtörtént a katalizátorok széles körének előzetes szűrése, elméleti megfontolások, esetleg szakirodalmi analógiák állnak a katalizátor választás hátterében?”

A $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ hidrogénezését katalizáló $[\{\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ aktivitását kívántuk befolyásolni a NO ligandumnak a koordinációs szférába való beépítésével. A $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{mtppps-Na})_2]$ H_2 jelenlétében $[\text{RuH}(\text{NO})(\text{mtppps-Na})_3]$ -é alakul, ami hasonlóságot mutat azokkal a *mer*- $[\text{MH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PMe}_3)]$ (M= Mo, W) komplexekkel, melyekben a CO_2 könnyen beékelődik a fémion és hidrid ligandum közé [6].

A vízdoldható félszendvics Ru-komplexek katalitikus vizsgálatát azért kezdtem el, mert a $[\{(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2\}_2]$, illetve a $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ komplexeknek ismert volt hidrogénező sajátsága [7], bár $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ redukcióban nem alkalmazták még őket. Azt reméltem, hogy a $[\{(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2\}_2]$ és különböző vízdoldható foszfinok felhasználásával viszonylag egyszerűen alakíthatók ki in situ katalizátorokat, amelyek között lehet olyan, amely a tervezett reakciót is elősegíti.

[6] a.) F. Liang, H. Jacobsen, H.W. Schmalle, T. Fox, H. Berke: Organometallics 19 (2000) 1950; b.) J. Höck, H. Jacobsen, H.W. Schmalle, G.R.J. Artus, T. Fox, J.I. Armor, F. Bath, H. Berke, Organometallics 20 (2001) 1533.

[7] G. Süß-Fink, A. Meister, G. Meister: Coord. Chem. Rev., 143 (1995), 97.

15.) 3.3.9. tézis

„Bírálóban felmerül a kérdés, vajon a kétfázisú rendszerben nem a kevertetés sebessége határozta-e meg a telítetlen aldehidek telítődésének sebességét, míg az egyfázisú rendszerben a gyorsabb hidrogén felvételi reakció volt sebesség meghatározó? Az oxocsoportak lassúbb redukálódásánál ugyanolyan fordulatszámú kevertetés talán már nem volt sebesség meghatározó, ezért az egy és kétfázisú rendszerekben az adott idő alatt elért konverzió hasonló lehetett.”

A telítetlen aldehidek $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ által katalizált H-átviteli redukciójában mind az egy-, mind a kétfázisú rendszerben telített aldehyd képződik. A kétféle rendszer eredményeinek összehasonlítását valóban megnehezíti, hogy a kétfázisúban a reakciópartner csak keverés révén tud átjutni a fázishatáron. A keverési sebesség befolyásolhatja a reakció lejátszódását, ezért azt folyamatosan ellenőrizzük (ld. 3.3.2. tézishez adott válaszom). E probléma elkerülése érdekében nemcsak fahéjaldehyddel, de a vízben jól oldódó krotonaldehyddel is végeztünk kísérleteket *homogén rendszerekben* (értekezés 91 o. 14.b ábra). A vízben, illetve az izopropanolra nézve 80%-nál nem töményebb elegyekben (a >80 %-os elegyekben nem oldódik fel sem a Na-formiát, sem a katalizátor) ugyanazt a szelektivitást észleltük: a Ru-mtppps komplex a C=O, míg a Rh-mtppps komplex a C=C kötés telítését segítette elő.

16.) 3.3.10. tézis

„Az aktivitásra az is hatott, ha a vizes fázisba ligandumcserét kiváltó KI-ot, vagy Na-hidrogén karbonátot vitt be. Kérdezem, hogy vajon itt a komplex kölcsönhatása a foszfát puffer ionokkal nem járult-e hozzá az aktivitás alakításához?”

Értekezésem 4.2.1.1. fejezetében mutatom be azokat a kísérleteket, amelyek során pH-sztatikus körülmények között, nem foszfát pufferben alakítottuk ki a Ru-hidrideket. Ezeknek az oldatoknak a katalitikus aktivitása alig különbözött az ugyanilyen pH-jú foszfát pufferben feloldott $[\{\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ hatékonyságától. A fahéjaldehyd hidrogénezését azonos mólnyi NaX (X= I, illetve Cl) jelenlétében is összehasonlítottuk. Tekintve, hogy mindkét oldatban azonos koncentrációban voltak jelen a pufferek összetevői is, akkor azok feltehetően a hatásukat is azonos módon és mértékben fejtették ki.

17.) „Egy-egy tézisbe összevonhatónak tartom a 3.3.9 és a 3.3.10 tézist”

Az említett tézisek az aldehidek –ezen belül főként a fahéjaldehyd szelektív– redukciójával foglalkoznak: az egyikben a Na-formiát, a másikban pedig H_2 a redukálószer. Ha összevont módon tárgyaljuk ezeket az eredményeket, akkor azok pl. a következőképpen fogalmazhatók meg:

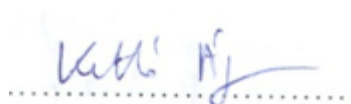
Kimutattuk, hogy Ru(II)-pta komplexet és Na-formiátot tartalmazó vizes oldatok is elősegítik az aldehidek alkoholokká való átalakulását, de még a leghatásosabb *transz,mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ aktivitása sem éri el az irodalomban leírt $[\{\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ komplexét. Megállapítottuk, hogy a fahéjaldehyd $[\{\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, illetve $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ által katalizált redukciójának hatékonysága lényegesen megnövelhető, ha vizes-szerves kétfázisú rendszer helyett a szubsztrátumot, a Na-formiátot és a katalizátort egyaránt oldatban tartó izopropanol-víz folyadékelegyeket használunk. A szelektivitást e változtatás nem érinti: Rh-katalizátorral telített aldehyd, míg Ru-komplex jelenlétében telítetlen alkohol képződik mind kroton-, mind fahéjaldehydből. Az utóbbi szubsztrátumot atmoszférikus nyomású H_2 -nel redukálva a Ru-komplex savas oldatával 3-fenil-propanal, míg lúgos oldatával szelektíven fahéjalcohol nyerhető. Magyarozatunk szerint a C=C kötés telítéséért a pH<5 oldatokban jelenlevő $[\text{RuHCl}(\text{mtppps-Na})_3]$, míg a C=O kötés telítéséért a bázikusabb oldatokban képződő *cisz, fac*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps-Na})_3]$ a felelős. Felismertük, hogy savas oldatokban NaI hozzáadására nő a 3-fenil-propanal képződésének sebessége, mert az ilyen körülmények között keletkező $[\text{RuHI}(\text{mtppps-Na})_3]$ aktívabb a C=C kötés redukciójában, mint a $[\text{RuHCl}(\text{mtppps-Na})_3]$. Igazoltuk, hogy a fahéjalcohol keletkezésének sebessége HCO_3^-

(vagy HCO_2^-) adagolásával fokozható, mert ekkor a *cisz, fac*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppms})_3]$ -nál aktívabb *transz, mer*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppms})_3]$ képződik.

Valószínűleg nem kizárólag az én tapasztalatom, hogy bármennyire sokszor átolvastam, helyenként átfogalmaztam az értekezést és a téziseket, a benyújtás után egy évvel feltűnnek olyan részletek, amelyeket ma már másképpen írnék. Ezt a folyamatot opponensem segítő szándékú kritikája is katalizálta. Azt remélem, hogy a helyenként botladozó fogalmazás nem befolyásolta lényegesen a szakmai tartalmat, az értekezés értékét.

Ismételten köszönöm Valyon Józsefnek, a kémiai tudomány doktorának az értekezésem áttanulmányozását és véleményének részletes kifejtését.

Debrecen, 2020. június 8.



.....