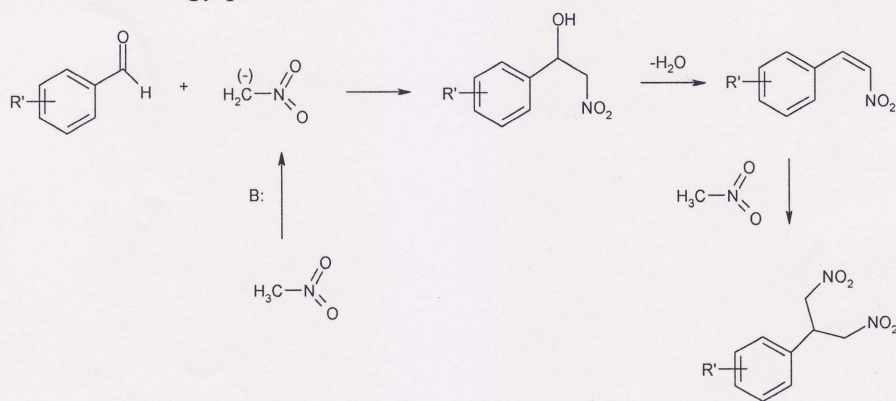


Válasz Dr Bakos József, a kémiai tudomány doktora bírálataira

Köszönöm Dr Bakos Józsefnek dolgozatom alapos átnézését, a dicsérő és a kritikai megjegyzéseket.

Megjegyzéseire, kérdéseire a következőket válaszolom.

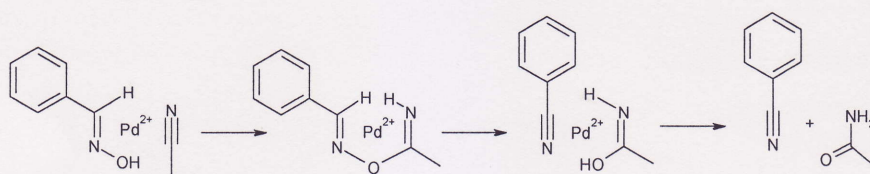
- A célkitűzésben leírt, az „Alapvetően a sikeres reakciók optimalálása...” kezdetű mondat megfogalmazásával azt szerettem volna kifejezni, hogy azokkal a reakciókkal foglalkoztunk behatóbban, amelyek már első kipróbálásuk során elég ígéretesnek mutatkoztak a további vizsgálathoz. Jónéhány reakciót az első, nem túl kedvező eredményt mutató kísérlet után nem vizsgáltunk tovább. Lehet, hogy a mondat megfogalmazása az értekezésben nem volt elég egyértelmű.
- A mechanizmusvizsgálatokat én a preparatív szerves kémiával foglalkozó kutató szemszögéből végeztem. Igyekeztem a reakcióknál intermediereket megtalálni, olyan köztitermékeket kimutatni, melléktermékeket azonosítani, amelyekből következtethettem a reakció lefutására. Tény, hogy a katalizátorok felületén lejátszódó folyamatokkal nem foglalkoztam.
- A homogén reakciókkal történő módszeres összehasonlítást valóban nem tartalmazza a dolgozat, ennek oka a Doktori Ügyrendben a dolgozat terjedelmét korlátozó előírás is.
- A kifejezések pontosításával kapcsolatos megjegyzéseket köszönöm. Sajnálatos módon néha én sem tudtam elkerülni azokat az anglicizmusokat, amelyeket egyébként én is kifogásolni szoktam az általam bírált dolgozatokban.
- A 37. oldalon a 16. táblázatban valóban téves a fejlécben az R^3 , helyette az R^3 -CHO jelölés lenne a helyes.
- A Bischler-Napieralski reakcióban a katalizátormennyiség és a reakcióidő csökkenése ellenére látszólag emelkedő termelésre a magyarázat a kis sarzsméretben keresendő. Ilyen méretű kísérleteknél a feldolgozásnál elkövetett kis pontatlanság is vezethet néhány %-os termeléskülönbséghez. Ebben az esetben a két százalékos különbség is erre vezethető vissza. Kétségtelen, hogy a táblázatban a két termelés így leírva zavaró. Azt kívántam bemutatni, hogy a katalizátormennyiség és a reakcióidő csökkenése nem rontja a termelést.
- Az 1,3-dinitropropánok keletkezésére vonatkozó klasszikus mechanizmust az értekezésben megadott irodalmi hivatkozásból vettem (Lambert, A.; Lowe, A. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1517). Kiegészítettem az ábrát, így pontosabb.



- A 21 számú hivatkozás az Ersorb termékismertetője, ennél pontosabb bibliográfiai adat nem adható meg erről a kiadványról. Lehet, hogy nem ezt kellett volna hivatkozásként

megadni az értekezésben, mert az innen vett adatok nagy része megtalálható Klopp Gábor szintén hivatkozott doktori értekezésében is.

- A 76. oldalon valóban úgy helyes a fogalmazás, hogy az egyes reaktánsok reakciósebessége határozhatja meg a reakcióban a diasztereoselektivitást.
- Az irodalmi előzmények összefoglalását igyekeztem a lehető legrövidebbre fogni – már csak az előzőekben említett terjedelmi korlátok miatt is. Lehet, hogy ez esetben mégis kicsit részletesebben kellett volna ismertetnem az előzményeket.
- A víz átlépését a felsorolt irodalmi hivatkozásokban úgy valószínűsítik, hogy a fém komplexet képez az oximmal és a nitrilrel, majd ebben a komplexben történik meg a víz átlépése az oximról a nitrilre koncertikus folyamatban. Egy ilyen mechanizmust szemléltet a 109. oldalon az 55c ábra, ez esetben a fém a palládium (Kim, H. S.; Kim, S. H.; Kim, J. N. *Tetrahedron Lett.* 50, **2009**, 1717). A mechanizmust azonban korábban sohasem próbálták igazolni, ezért gondoltunk arra, hogy érdemes megvizsgálni.



- Az oxim – nitril átalakulás során a réz beoldódás – kicsapódás típusú viselkedése valószínűleg szintén a komplexképzés következménye. A réz(II) az aminok, vagy oximok nitrogénjével könnyen képez komplexet, és ez a komplex a reakcióban alkalmazott oldószerben oldódhat. A katalitikus ciklus befejeződésével a keletkező amid, illetve nitril rézkomplexe valószínűleg kevésbé stabil, így a réz kicsapódik a katalizátor felületére. Az ICP OES mérés szerint a használt katalizátor réztartalma nem változott jelentősen, és a katalizátor tízszer újrafelhasználható volt aktivitáscsökkenés nélkül, tehát számottevő mennyiségű réz nem oldódott be tartósan a reakcióelegybe. Ezt igazolta a termék XRF vizsgálata is. Viszont a forró szűrés teszt szerint a reakció a kiszűrt katalizátor nélkül is továbbment, tehát a reakció közben kellett réznek lennie az oldatban. Ez pedig együtt csak egy beoldódás – kicsapódás típusú reakció esetén lehetséges.
- Az értekezés elején leírtam, hogy sok esetben az általában „katalitikus”-nak nevezett mennyiségnél jóval több katalizátort használtunk. De mivel ez legtöbbször maradék nélkül visszanyerhető volt a reakcióelegyből egyszerű szűréssel, és gyakran többször újrafelhasználható volt aktivitáscsökkenés nélkül, a nagyobb mennyiség nem tekinthető kedvezőtlennek.

Ismételten köszönöm Dr. Bakos József értekezésem gondos átnézését, és az arról alkotott kedvező véleményét.

Budapest, 2018. május 15.

Hell Zoltán
Hell Zoltán