

Válasz Dr Rábai József, az MTA doktora bírálatára

Köszönöm Dr Rábai Józsefnek, az MTA doktorának értekezésem gondos áttanulmányozását, és az arról alkotott kedvező véleményét.

A bírálatában feltett kérdésekre a válaszok a következők:

1. A rehidrált HT pK értékének meghatározása nem a mi kutatócsoportunkban történt. Figueras professzor és munkatársai írták le ezt a tartományt, mint az irodalomban általánosan elfogadott („usually accepted”) értéket. A hivatkozott monográfiában (F. Figueras, D. Tichit, M. Bennani Naciri, R. Ruiz, in: F. E. Herkes, Ed., *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 37–49.) részletek nélkül a széndioxid abszorpció van megadva meghatározási módszerként.

2. Az R^1ArArR^1 termék a Grignard-vegyületek gyökös folyamatban keletkező önkapcsolási terméke. Ha egy Grignard-vegyület oldatban hosszabb ideig áll, megjelenik az önkapcsolt termék. Ez a termék olykor kimutatható a kereskedelembe kapható Grignard-reagens oldatokban is. (Korábban ezt egyes gyártók fel is tüntették a termékkatalógusukban). Kísérleteink során megvizsgáltuk a Kumada-kapcsolást úgy, hogy nem adtunk katalizátort a reakcióelegyhez. A reakcióelegyből az önkapcsolt terméket sikerült kimutatni mintegy 16%-os mennyiségben. Sem keresztkapcsolt, sem R^2 -homokapcsolt termék nem keletkezett. Az optimális reakcióparaméterek keresése közben vizsgáltuk a reakciót tetrahidrofuranban is. Nem tapasztaltunk számottevő különbséget a dietiléterben kapott eredményekhez képest. Szilárd halmazállapotú terméknel néhány esetben átkristályosítással, egyébként oszlopkromatográfia segítségével sikerült a szerkezetazonosításhoz megfelelő tisztaságú terméket tisztán kinyerni. A szerkezeti hasonlóság miatt az elválasztás nem volt túl egyszerű.

3. Az oxim-nitril átalakítás mechanizmusa szerint a réz komplexet képez az oximmal, illetve a nitrillel, adott esetben az oldószerként használt acetonitrillel. A szalicilaldoximok esetén feltételezésünk szerint az oxim nitrogénje és a fenolos hidroxicsoporthoz oxigénje között kialakuló hidrogénhidás kötés gátolta a rézkomplex keletkezését, ezzel magyaráztuk a rossz termelést. Úgy véltük, ennek a hidrogénhidás szerkezetnek a megbontása segíthet a jobb konverzió elérésében. Különböző szerves és szervetlen bázisokat adtunk a reakcióelegyhez, és a trietilamin esetén azt tapasztaltuk, hogy a várt nitril jó termeléssel keletkezett. A hidrogénhidás szerkezet igazolására 1H NMR felvételt készítettünk a szalicilaldoximról tisztán, illetve trietilamin jelenlétében. Utóbbi esetben az OH csoport jelének jelentős, mintegy 4 ppm-es kémiai eltolódás változását tapasztaltunk (7,7-ről 11,5 ppm-re), ezzel igazolni véltük az álláspontunkat.

4. A benzaldoxim-benzonitril átalakítást az EVI Zrt és Dr Gizur Tibor jóvoltából meg tudtuk valósítani nagyobb, 5 mólos méretben is. Ez ugyan elég nagy ugrás a laboratóriumi 5 mmólos kísérlethez képest, de érdekes tapasztalatokkal szolgált. A katalizátort és az oximot is egy 20 literes jénai üvegkörteben készítettük el, és ebben próbáltuk ki a reakciót is. A katalizátor réztartalma a laboratóriumi méretű kísérletekben elért 5 tömeg%-hoz képest csak 3,7 tömeg% lett. Ennek okát az üvegkörte keverőjének gyengébb teljesítményében láttuk. A molekulaszita hordozó valószínűleg nem volt olyan jól szuszpendálva a rézsó-oldatban, mint a laboratóriumi kísérletben a mágneses keverővel végzett reakcióban. Ezen valószínűleg segítene, ha a katalizátort egy, a rotadeszt bepárlólombikjához hasonló, ferde tengelyű forgó lombikban állítanánk elő.

A katalitikus reakció viselkedésében nem tapasztaltunk semmilyen változást a kis méretű reakcióhoz képest. A reakcióelegy feldolgozása során azonban egy újabb probléma adódott.

Kis méretben a melléktermék acetamid az oldószer bepárlása során teljes mértékben eltávolítható volt a termék mellől. Nagy tételben azonban több maradt a reakcióelegyben, ezért éteres szuszpendálásra, az acetamid kiszűrésére, és az éter bepárlása után a termék desztillálására volt szükség. Ez a termelés jelentős csökkenését eredményezte, a laboratóriumi 95%-kal szemben mintegy 70-75%-kal kaptuk csak meg a benzonitrilt. Természetesen ebből az egy kísérletből nem lehet messzemenő következtetéseket levonni.

Még egyszer megköszönöm Dr Rábai Józsefnek opponensi munkáját, az értekezésemről alkotott kedvező véleményét.

Budapest, 2018. május 15.



Hell Zoltán