

Válasz

Dr. Hegedűs László egyetemi docens bírálata

Köszönöm Dr. Hegedűs László egyetemi docensnek, hogy rászánta az időt, és elbírálta az értekezésem. A felmerült kérdésekre a válaszaim:

- 13. oldalon, az 1. ábrán lévő reakcióegyenletben, a sztereokémiai jelölések pontatlanok a kiindulási anyag esetében [(Z)- α -acetamidofahéjsav-metil-észter]. Hibásnak tartom a C=C kettős kötésnél használt vastagodó (ék alakú) vonalakat, hiszen a kettős kötés meghatározza azt a síkot, ahol a szubsztituensek elhelyezkedhetnek.

A *re-si* és *si-re* oldalak jobb szemléltetését célozza a nem megszokott ábrázolásmód.

- 15. oldalon, a 2. ábrán lévő reakcióegyenletben célszerű lett volna feltüntetni a reakciókörülményeket is (nyomás, hőmérséklet) a katalizátor mellett, valamint feleslegesnek tartom a hidrogén pozíciójának megadását az aszimmetriacentrumban.

nyomás: 3bar, hőmérséklet 50 °C, S/Rh: 1000, reakcióidő: 1h

Knowles, W. S. *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 222-225.

- Jelölt a 25. oldalon leírja, hogy „*A zöld oldószerekről 2018 évben jelent meg Clarke-tól egy átfogó ismertető [31].*”, de ezt nem részletezi tovább. Miért fontos megemlíteni ezt a szakirodalmat?

A 24-25. oldalon ismertetem, hogy Poliakoff és munkatársai oldószerként szuperkritikus szén-dioxidot alkalmaztak, amely környezetkímélőbb, mint a hagyományos oldószerek. A dolgozat keretei közt nem fért volna el, hogy részletesebben tárgyaljam a zöld oldószereket. Akit jobban érdekel a téma az ebben az ismertetőben utánanézhet.

- A dimetil-itakonát $\text{Al}_2\text{O}_3^{150}/\text{PTA}/[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{1b})]$ katalizátorral végzett aszimmetrikus hidrogénezésekor (4.1.2.3. alfejezet) Szerző vizsgálta a szubsztrátum koncentrációjának a konverzióra és az enantioszelektivitásra gyakorolt hatását, valamint a katalizátor stabilitását. Az előbbinél 0,1 mL/min (10. táblázat), míg a második mérési sorozatnál 0,2 mL/min térfogatáramot (11. táblázat) alkalmazott, de ennek okára Jelölt erre nem tér ki az eredmények diszkussziója során. Ráadásul a 9. táblázat adataiból (az $\text{Al}_2\text{O}_3^{150}/\text{PTA}/[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{1a})]$ katalizátorral végzett aszimmetrikus hidrogénezés) kiderül, hogy a 0,2 mL/min térfogatáram alkalmazásakor mind a konverzió, mind az enantioszelektivitás gyengébb lett a 0,1 mL/min térfogatárammal elért értékekhez képest. Kérem ennek a tisztázását!

A diklórmétán forráspontja 40 °C, a gőznyomása pedig 470 mbar 20 °C-on, ezért könnyen „felgázosodhat” a pumpa, sokkal megbízhatóbban működik, ha 0,1 mL/min térfogatáram helyett 0,2 mL/min-es térfogatáramot állítunk be, ezért tértem át a nagyobb folyadékáramra. A folyadék térfogatáramát növelve, vagyis a tartózkodási időt csökkentve még mindig teljes konverzióval játszódtott le a reakció és az enantioszelektivitás is csak kismértékben csökkent.

- Jelölt a 97. oldalon (4.2.2.7. alfejezet) ezt írja: „*Nemcsak az aktivitás és a szelektivitás fontos jellemzője a katalizátornak, hanem a stabilitás is. A stabilitást az átalakítási számmal jellemzik, amely megadja, hogy egy mól katalizátor hány mól szubsztrátumot képes átalakítani.*”, amivel Bíráló is egyetért. Azonban az α -acetamido-akrilsav-metilészter hidrogénezését $\text{Al}_2\text{O}_3^{150}/\text{PTA}/[\text{Rh}(\text{COD})((\text{S})\text{-MonoPhos})_2]\text{BF}_4$, illetve $\text{Al}_2\text{O}_3^{401}/\text{PTA}/[\text{Rh}(\text{COD})((\text{S})\text{-MonoPhos})_2]\text{BF}_4$ katalizátorokkal végezve mégis az *átalakítási frekvenciákat (TOF)* adta meg a 25. és a 26. táblázatokban. Miért nem az előzőleg hangsúlyozott *átalakítási számokat (TON)* közölte és használta a katalizátorok stabilitásának jellemzésére?

A katalizátor aktivitását az átalakítási frekvenciával (TOF) jellemeztem. A 25. táblázatban a két rendszer katalitikus aktivitását hasonlítom össze, hiszen a konverziókat közvetlenül nem hasonlíthatom össze: eltérő a megkötött Rh mennyisége, a CatCartTM-ba töltött katalizátor tömege és a szubsztrátum koncentrációja is.

A kereskedelmi forgalomban kapható Al_2O_3 -on rögzített katalizátor alkalmazásával negyed akkora szubsztrátum koncentráció mellett sem játszódik le teljes konverzióval a reakció és

rövidebb idő után kezd el jelentősen csökkenni a katalitikus aktivitás és szelektivitás. Tehát könnyen belátható, hogy ezen katalitikus rendszer stabilitása jóval kisebb, mint a mezopórusos hordozón rögzített katalizátoré, a két átalakítási szám: 119,9 és 2300,5.

Az összefoglalásban hasonlítottam össze a szakaszos és folyamatos rendszerekben tapasztalt stabilitást $\text{Al}_2\text{O}_3^{401}/\text{PTA}/[\text{Rh}(\text{COD})((S)\text{-MonoPhos})_2]\text{BF}_4$ katalizátor alkalmazásakor *Szakaszos rendszerben 10. körig teljes konverzióval és 97%-os optikai hozamot tapasztaltam, az elért átalakítási szám (TON) 2000. Az H-CUBE™ átláramlásos hidrogénező reaktorban 97,2%-os enantioszelektivitást tapasztaltam, és az elért átalakítási szám (TON) közel 2300.*

Siófok, 2021. szeptember 05.

Madarász József