

Véleményem Dr. Kathó Ágnes „ÁTMENETIFÉMEK VÍZOLDHATÓ FÉMORGANIKUS
KOMPLEXEI ÉS KATALITIKUS ALKALMAZÁSAIK”
című MTA doktori értekezéséről

Kathó Ágnes doktori értekezését a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén, a Homogénkatalitikus Kutatócsoport tagjaként készítette. Kutatási témája, a vízoldható fémorganikus komplexek katalitikus vizsgálata, jól illeszkedik a néhai Beck Mihály és Joó Ferenc akadémikusok által fémjelzett, kiváló debreceni homogénkatalitikus kémiai iskola profiljába.

Noha a dolgozatban összefoglalt kutatómunka kezdete az 1990-es évek kezdetére tehető, a téma ma is időszerű és intenzíven kutatott terület. Jelentőségét többek között az adja, hogy a katalitikus szerves kémiai eljárások közül környezetvédelmi szempontból a vizes vagy a szerves/vizes kétfázisú katalízis az egyik kedvező módszer, amely lehetővé teszi a katalizátor egyszerű visszanyerését. A témakör másik kiemelkedő eredményének tartom $\text{HCO}_3^-/\text{HCO}_2^-$ redoxi egyensúly felismerését, amely nagy jelentőségű lehet a reverzibilis H_2 -tárolásban. Az értekezés esztétikus kivitelezésű, a táblázatok jól áttekinthetők, a sémák és az ábrák is szépen kivitelezettek. Az értekezés 118 oldal terjedelmű, 200 feletti irodalmi hivatkozással, 6 oldalas összefoglalással, 22 tézisponttal, a 22 téziszhez tartozó 26 közlemény felsorolásával. Az 51 séma, 19 táblázat és 20 ábra, a meglehetősen nagyszámú katalitikus reakció vizsgálata jelzi, hogy a jelölt óriási munkát végzett.

Kathó Ágnes kutatásainak célja szulfonált trifenilfoszfinnal (mtpms-Na) vagy 1,3,5-triaza-7-foszfadamantánnal (pta) módosított vízoldható átmenetifém komplexek szintézise, továbbá a ligandumok katalitikus alkalmazásának felderítése. Röntgendiffrakciós mérésekkel nagyszámú ligandum és komplex szilárd fázisú szerkezetét határozta meg. A jól kristályosítható guanidinium-sók képzése révén kiterjesztette a szulfonált foszfinok röntgendiffrakciós vizsgálatának lehetőségét. Számos vízoldható Rh(I)-, Ru(II)- (kisebb számban Ni-, Pd-) tercier foszfin komplex esetében felderítette a vizes közegben bekövetkező akválódási és más ligandumcsere, valamint protonálódási/deprotonálódási egyensúlyokat. Meghatározta a H_2 és egyes hidrogén-donorok (pl. vizes formiát oldatok) hatására kialakuló fém-hidridek összetételét és szerkezetét (a pH és a H_2 nyomás függvényében is). Különösen jelentősnek ítélem az egyensúlyi folyamatok és az érintett komplexek katalitikus aktivitása közötti kapcsolat felderítését. A Rh(I)- és Ru(II)- (és kisebb részben Ir(I)-) komplexeket vizes oldatban, vizes/szerves kétfázisú rendszerekben és szilárd fázison rögzítve is sikerrel

alkalmazta hidratálási, hidrogénezési, hidrogén átviteli, redoxi izomerizációs folyamatokban, köztük a $\text{HCO}_3^-/\text{HCO}_2^-$ redoxi egyensúlyban.

Az értekezés számos értékes tudományos eredményt tartalmaz, de véleményem szerint egy akadémia doktori értekezéshez feleslegesen sok a 22 tézispont. A dolgozat alapját képező közlemények száma és minősége, valamint a független hivatkozások száma jól mutatja, hogy a kutatás élénk nemzetközi érdeklődésre tart számot.

Az értekezés a szokásos felépítést követi (Bevezetés és célkitűzés / Irodalmi előzmények / Kísérleti rész / Eredmények és értékelésük / Összefoglalás / Irodalom). Az elvégzett munka rendkívül szerteágazó kutatást mutat be. Nem könnyű olvasmány, nem csak azért, mert bizony bebecsúsztott néhány hiba, hanem azért is, mert rendkívül tömör formában írja le a 26 saját közlemény eredményeit. Szinte soronként más-más fontos információval találkozunk, lényeges tapasztalatokra csak egy-egy félmondatban történik utalás, bizonyos részletek csak az eredeti közlemények olvasásával válnak világossá. Egyes, nyilván a szerző által legfontosabbnak tartott kísérleti eredmények bemutatása nagyon szép kivitelezésű ábrákon történik.

A dolgozattal kapcsolatban megfogalmazott további észrevételeim és kérdéseim a következők.

- 1) A triviális elnevezések magyarázatában a citrakonsav helytelenül 2-metil-fumársavként szerepel (helyesen 2-metil-maleinsav), a mezakonsav pedig 2-metil-maleinsavként (helyesen 2-metil-fumársav). Az értekezés későbbi részében helyreáll a rend.
- 2) A jelölt figyelmesen megadta az értekezés alapját képező közlemények elérhetőségét az egyetemi honlapon. Sajnos a bírálathoz idején a honlap nem volt elérhető.
- 3) Sajnos a dolgozat terjedelme, tömörsége csapdába ejti a szerzőt is. Erre a téves hivatkozások utalnak. Néhány példa: A 85. oldalon a 4.3.5.1.b táblázat helyett az 4.3.5.1.a táblázat lett volna helyes. Hasonlóképpen a 97. oldalon a fahéjaldehid koordinációjára vonatkozóan a 9. ábrán feltüntetett külső szférás kapcsolódásra hivatkozik. Helyes hivatkozás a 9. séma lett volna. A 4.3.5.1. táblázatban 194% helyett feltehetően 94%-os a konverzió. A 90. oldalon megemlíti, hogy a $[\{\text{RuCl}(\text{mtpms-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ és Na-formiát reakciójában Ru(II)-hidridek három foszfinnal stabilizálhatók. Állításához a 4.2.1.1.b. sémát idézi. Ez a séma a dolgozatban nem található, a szerző valószínű a 25. sémára gondol.

Hasonlóan hibás a 94. oldalon megadott hivatkozás, miszerint 14. sémán bemutatott Ru(II) - TsDPEN által katalizált keton-hidrogénezésnél az izopropanol segíti elő a H_2 heterolitikus bontását. A 14. séma a nitrilek hidratálását mutatja be, a helyes hivatkozás a 9. séma lett volna. Az irodalmi hivatkozásoknál egységes sémát kellett volna alkalmazni (l. [169], K1 -K3, K4, K6, K7, K9, K14-K16, K22).

Az angolszász kultúrának a tudományra gyakorolt hatása csapdába ejti a szerzőt is, mivel számos helyen a tizedes törtek jelölésére pontot használ. Ez különösen zavaró akkor, amikor egy ábrán kétfajta jelölést találunk. Hasonlóan vegyes írásmódot használ a geometriai izomerek jelölésére az elvárható dőlt betűk helyett.

3) A 35. oldalon megállapítja, hogy az új jelet a C=O csoport és a foszfin reakciójával értelmezi, aminek a lejátszódása azért volt meglepő, mert az aldehidek és PPh₃ addícióját korábban csak szigorúan vízmentesített szerves oldószerekben tapasztalták. Véleménye szerint ez a típusú kölcsönhatás szerepet játszhat akár a butanal ipari előállításában is, hiszen az elágazó butanal részarányának csökkentése érdekében a propén Rh-mtppts által katalizált hidroformilezését nagy mtppts-Na₃ feleslegben végzik. Ha „ez a típusú kölcsönhatás szerepet játszhat”, akkor képződő butanal a ligandummal reagálna, és pont a hidroformilezés regioszelektivitását biztosító aktív katalizátort veszítenénk el.

4) Megállapítja, hogy a fahéjalkohol 3-fenil-propanallá való szelektív redukciója megvalósítható [$\text{RuCl}(\text{mtpms-Na})_2$] $\mu\text{-Cl}_2$] jelenlétében is atmoszférikus nyomású H₂-nel (106.o.), amennyiben a katalizátort savas közegben oldjuk. Az átalakulás mértéke fokozható, ha a vizes oldat NaI-ot is tartalmaz, mert a keletkező [HRuI(mtpms-Na)₃] katalitikus aktivitása meghaladja a I távollétében kialakuló [HRuCl(mtpms-Na)₃]-ét. Mivel magyarázható a katalitikus aktivitás növekedése?

5) A vizsgált katalitikus rendszereknél nem zárható ki a nanorészecskék képződése. Végeztek-e erre vonatkozóan ellenőrző vizsgálatokat?

5) Elméleti számításokra hivatkozva megállapítja (94.o.), hogy a fahéjaldehid hidrogénezése a [H₂Rh(H₂O)(PPh₃)₃] által katalizált folyamatában a) a C=C kötés telítése kisebb energiát igényel: mint a C=O kötésé; b) a katalizátor hatékonyabb, ha a hidridanionjai nem *transz*-, hanem *cisz*-helyzetűek (*transz*-[H₂Rh(H₂O)(mtpms-Na)₃] létezéséről egyébként nincs tudomásom). Kérdés: mivel magyarázza az utóbbi állítást?

6) A szubsztituált acetofenonok, illetve a propiofenonok redukciójának eredményeit a 4.3.5.1.b. táblázatban foglalja össze. Megállapítja, hogy az enantioszelektivitás akkor kedvezőbb, ha a merevebb szerkezetű aminosavat (*L*-pro) tartalmazó komplexet alkalmazza katalizátorként, a konverzió viszont a [$\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\text{L-ala})\}_3(\text{BF}_4)_3$] használatkor nagyobb. Az utóbbi megállapítást nem támasztják alá az eredmények, hiszen két esetben nagyobb, két esetben pedig kisebb a konverzió.

7) Az elvégzett vizsgálatokra sok esetben túlságosan röviden tér ki. A rengeteg eredmény között lehet, hogy jobb lett volna válogatni, a fontosokat részletezni, a kevésbé fontos részeket pedig

inkább kihagyni. Néhány példa: a 18. oldalon a 2.2.1. fejezetben az 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán származékok előállításánál célszerű lett volna egyenletekkel könnyíteni az olvasó dolgát. Hiányolom a pta ligandum elektronikus és sztrérikus tulajdonságainak ismertetését.

8) A $[(\eta_n\text{-arén})M(\text{aa})\text{Cl}]$ és AgBF_4 reakciójában trinukleáris komplexeket is elkülönítettek, melyek közül a $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\text{L-pro})\}_3]^{3+}$ szerkezetét a 47. sémán láthatjuk. A komplexnek csak olyan változata ismert, amelyben mindhárom fémion azonos konfigurációjú (R_{Ru} vagy S_{Ru}), és közülük az un. ρ formát ($R_{\text{Ru}}R_{\text{Ru}}R_{\text{Ru}}S_{\text{C}}S_{\text{C}}S_{\text{C}}S_{\text{N}}S_{\text{N}}S_{\text{N}}$) egykristályként is sikerült elkülöníteni.

A C_3 -szimmetriájú komplex képződése sztereoszelektív koordinációt feltételez. Kérdésem: i) Ez a szelektív kristályosodás eredménye? ii) Folyadékfázisú vizsgálat is igazolta a szilárdfázisú vizsgálat eredményét?

9) Az enantioszelektív katalitikus reakciókban a molekuláris felismerés során a katalizátor képes a körülötte lévő molekulahalmazból egy másik molekulát szelektív módon kiválasztani és azzal egy rendezett szerkezetet, komplexet alkotni. Ezeket a szubsztrátum-komplexeket nem kovalens kötések, hanem a sztereoelektronos szempontból komplementer csoportok közötti intermolekuláris másodlagos, vagy gyenge kötőerők tartják össze. Kérdésem: Véleménye szerint milyen kölcsönhatások érvényesülnek a ketonok hidrogénezése során?

A fentiekben felsorolt kritikai észrevételek és bírálatok az értekezés szerkezetére és a megfogalmazására vonatkoznak, de az értekezés lényegi részét, az új tudományos eredményeket nem érintik, azokat elfogadom. A tézisfüzetben összefoglalt 22 tézispont mindegyike új tudományos eredményként fogadható el. A doktori munka eredményei elegendőek az MTA doktori cím megszerzéséhez, így a nyilvános védés kitűzését javaslom.

Bakos József
a kémiai tudomány doktora

Veszprém, 2020. április 20.