

A bírálóbizottság értékelése

Jelölt célja a zöld kémiai alapelveivel szinkronban a homogén és heterogén katalizátorok előnyös tulajdonságainak ötvözése és így a környezetvédelmi szempontoknak megfelelő eljárások kidolgozása. A homogén katalizátorok heterogenizálása, illetve kétfázisú rendszerek fejlesztése lehet a megoldás, amelyekben a katalizátor és termék eltérő fázisban van így egymástól könnyen elválaszthatók. Az értekezésben bemutatott katalizátorok építő kövei a trifenilfoszfin (tpp), meta-helyzetben szulfonált trifenilfoszfinok (*m*tppms, *m*tppts), és egy adamantán szerkezetű, tercier foszfint és három tercier N-atomot tartalmazó ligandumok (pta) voltak. Ezekkel a ligandumokkal és ezek módosított, adott esetben összekapcsolt változataival, és más ligandumokkal kombinálva Jelölt számtalan új, vízdoldható átmenetifém-komplexet állított elő.

A pta új származékaihoz részben az vezetett, hogy ezek a vegyületek –az urotropinhoz hasonlóan–savakkal és alkil-halogenidekkel ammónium-sókká alakíthatók. Új származékok képződtek azokban a kísérletekben is, amelyeket Jelölt a katalitikus reakciókban alkalmazott szubsztrátumok (olefinek, aldehidek) és foszfinok közötti kölcsönhatások felderítése érdekében végzett.

- A szakirodalomban általánosan elterjedt nézettel szemben bizonyította, hogy a pta nemcsak egy, de mindhárom nitrogénje protonálható.
- Elsőként írta le számos, a szulfonált trifenilfoszfin guanidinium-ionnal (guaH) képzett sójának szilárd fázisú molekulaszervezetét.
- Felismerte, hogy a *m*tppms foszfónium-sókat képez alifás és aromás aldehidekkel. Vízben való keletkezésük felismerése a szakterület kutatóit is meglepte.

Jelölt a pta komplexképző tulajdonságait össze kívánta hasonlítani a szulfonált trifenilfoszfinokéval, amelyek Ru-, Rh-, Pd- és Ni-ionokkal képzett komplexeit leggyakrabban úgy állítják elő, hogy a feleslegben alkalmazott tercier foszfint az adott fémion halogenid-ionokkal képzett sójával reagáltatják.

- Jelölt lényeges, új, tudományos eredménye, hogy elsőként sikerült a pta-val tetraédesen koordinált fémkomplex sósavas oldatából a protonált pta-val tetraédesen koordinált fémek kloridját kikristályosítani és szerkezetüket egykristály röntgendiffrakciós módszerrel meghatározni.
- Elsőként állított elő pta-tartalmú Ru- és Rh-komplexeit. A komplexek sósavas oldataiban a koordinált foszfinok egy-egy N-atomja protonálódik, és az ennek révén kialakuló, kiterjedt H-hidas hálózatok elősegítik a vegyületek kristályosodását.
- Az egy- és kétmagvú Ru-komplexeik egy lépéses képződése egyaránt alátámasztja, hogy nemcsak kovalens, de ionos kötéssel is kialakíthatunk kelátképző vagy hídligandumot.

A katalitikus reakciók sebességét és szelektivitását jelentősen befolyásolhatja, ha a szerves oldószert vízre, a katalizátort pedig annak hidrofíl változatára cseréljük. Ennek előnyeit és hátrányait Jelölt több folyamatban (pl. szorbinsav hidrogénezésében, allilbenzol izomerizálásában) vizsgálta. Több katalizátor alkalmazásával tanulmányozta a NaHCO₃ hidrogénezését Na-formiáttá. A HCO³⁻/HCO²⁻ redoxi egyensúly felismerése nagy jelentőségű lehet a reverzibilis H₂-tárolásban.

- Megállapította, hogy a pta előállított Ru komplexei (*cis*-, *cis*-, *trans*-, [RuCl₂(dmsO)₂P₂] komplexek (P = pta, (ptaBn)Cl, (pta-Me)OSO₂CF₃)) katalizálják a nitrilek szelektív hidratálását amidokká. Az általánosan használt korrozív erős sav (vagy bázis) helyett a kereskedelmi forgalomban kapható Ru(II)-prekursorok és az oxigént is tűrő foszfin

vizes oldataival enyhe körülmények között, akár levegőn is hatékonyan lehet nitrilekből szelektíven amidokat előállítani.

- A pta, illetve *mtpms* Ru-komplexeinek ($[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ és $[\text{RhCl}(\text{mtpms-Na})_3]$) hidrogénező aktivitását összehasonlítva szerves, illetve vizes közegben oldott szorbinsav, illetve szorbinsav-K-só hidrogénezésében, elsőként állapítja meg, hogy a két katalitikus rendszer aktivitást és szelektivitást tekintve egyenértékű.
- Megállapította, hogy az allilbenzol izomerizálását katalizálják a szől-gél módszerrel heterogenizált 2-3 pta ligandumot tartalmazó Ru, Rh és Ir komplexek ($[\text{RuCl}_2(\text{P})_3]$, $[\text{RhCl}(\text{P})_3]$ és $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P})_2]$) és az aktivitás a $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ir}$ sorrend szerint változik. A 4 pta ligandumot tartalmazó komplex (*trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$) koordinatíven telített, ezért az átalakítandó szubsztátum csak akkor tud a fémionhoz kötődni, ha valamelyik ligandum távozik annak belső szférájából.
- Igazolta, hogy az *mtpms* Ru komplexei ($[\{\text{RuCl}(\text{mtpms-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, a $[\{\text{RuCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{mtpms-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$) és számos félszendvics Ru(II)-pta komplex katalizálja az allil-alkoholok pH-függő, vizes-szerves kétfázisú redoxi izomerizációját.
- Igazolta, hogy a Ru arén-komplexei ($[\{\eta^6\text{-arén}\}\text{RuCl}_2]_2$) (arén = C_6H_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$) és a vízdoldható foszfinok ($\text{P}=\text{mtppts-Na}_3$, pta) elősegítik a HCO_3^- formiáttá való hidrogénezését, és a katalitikus aktivitás az *in situ* kialakuló Ru-foszfin-komplexeknek ($[(\eta^6\text{-arén})\text{RuH}(\text{P})_2]^+$) tulajdonítható.
- Jelölt aktivitásukkal és szelektivitásukkal jellemez új, aminosavval koordinált egymagvú arén, félszendvics- és hárommagvú arén Ru-, Rh-és Ir-komplex katalizátorokat izopropil-alkohol/víz rendszerben oldott aceto- és propiofenon redukálási reakciókban. A kutatás lényeges felismerése, hogy az optikailag aktív aminosavak miatt, a katalizátorok enantioszelektív reakciók megvalósítására képesek. Az acetofenon redukciójának terméke az optikailag aktív 1-feniletanol.