

Opponensi vélemény Kégl Tamás

Katalitikus karbonilezési reakciók vizsgálata számítási módszerekkel

című, az MTA doktora címre benyújtott értekezéséről

A legtöbb kvantumkémikus büszkén vallja, hogy nem született még egy olyan elmélete a kémiának, mely hasonló sikereket tudna felmutatni, mint a kvantummechanikai alapokon nyugvó, de jelentős számú, hatásos közelítést alkalmazó kvantumkémia. Aki átélte a 70-es és 80-as években a terület drámai fejlődését, a saját bőrén érzi azt is, hogy a számítási kvantumkémia a néhány évtizeddel ezelőtti legmerészebb álmainknál is komolyabb sikereket ért el a kísérleti kémikusok munkájának támogatásában, a mérési eredmények értelmezésében és egyes esetekben – talán nem túlzás ezt mondani – a mérések irányításában, a kísérlettervezésben. A lassan negyven, de akár ötven éve kidolgozott közelítéseivel az elektronszerkezetszámítás mindkét ága, a hullámfüggvény alapú (WFT) és a sűrűségfunkcionál alapú (DFT) elektronszerkezetszámítás, sikeresen teremtette meg a kémia egyes modern vagy nem is annyira modern kísérleti technikai megkövetelte elméleti számítások hátterét. A kvantumkémia további fontos jellemzője és talán egyben sikerességének is záloga, hogy legjobb művelői nem csupán a módszerfejlesztésekre koncentrálnak, hanem azok eredményeit szinte azonnal alkalmazzák rengeteg, a kémia gyakorlata szempontjából kiemelkedő fontosságú esetben.

Az elmondottak úgy kapcsolódnak Kégl Tamás MTA doktora címre benyújtott értekezéséhez, hogy dolgozatának témája az elektronszerkezetszámítás egyik ága, a DFT által nyújtott, félempirikusnak nevezhető számítási technikák alkalmazása a szerves kémikusok érdeklődésének homlokterében álló, ma már többnyire kis molekulákat jelentő kapcsolási reakciók vizsgálatára. Az ilyen jellegű számítások elméleti alapjait már hosszú ideje kidolgozták, a hullámfüggvény analízis, az energia dekompozíciós módszerek, a kötés analízis mind-mind hosszú időre, évtizedekre tekintenek vissza. De amint a Kégl Tamás értekezésében felbukkanó hivatkozások is jól mutatják, még manapság is folyik az újabb és újabb, a kémiai szemléletet formáló módszerek fejlesztése, hogy egyes molekulák kötésviszonyait és reakcióit minél jobban megismerhessük a mind olcsóbbá és mind elérhetőbbé váló alapszintű kvantumkémiai számítások segítségével. Itt jön az egyik bíráló megjegyzésem: megítélésem szerint bár Kégl Tamás a legmodernebb kidolgozott technikák, a kapcsolódó feketedoboz jellegű programcsomagok alkalmazásában jelentős képzettséget árul el, hiányolom a módszerfejlesztési eredményeket. Amennyiben ilyenekkel Kégl Tamás rendelkezik, akkor különösen sajnálatosnak tartom, hogy ezekre nem tért ki az eddigi tudományos munkásságát összefoglaló értekezésében.

Ahogy implicite már valójában említettem is, Kégl Tamás témaválasztását és az alkalmazott eszközrendszert korszerűnek és egyben időszerűnek tartom, kevés olyan eredményt tartalmaz az értekezés, ami esetleg megkérdőjelezhető lesz a jövőben. Ezt a pozitív értékelést támasztja alá az is, hogy a Kégl Tamás által jegyzett publikációk döntő része a szakma elismert folyóirataiban került közlésre, azaz komoly bírálati folyamaton estek át. Összefoglalva, Kégl Tamás eddigi tudományos munkásságát, elért eredményeit jól tükrözi és rögzíti az MTA doktora címre benyújtott értekezése.

A dolgozat formája kapcsán is szeretnék egy megjegyzést tenni, amit más kezembe került értekezések kapcsán már korábban is megtettem. Belátom, nehéz eldönteni, mi lenne optimális az MTA doktora címre benyújtott értekezésekre vonatkozóan. Szerintem az lenne előnyös és helyes, ha a jelöltek valódi érdemeiről egy dolgozat helyett a nemzetközi szakirodalom megbecsült folyóirataiban elhelyezett, referált közleményekben játszott szerepük beszélne, valamint a közleményekre érkezett érdemi hivatkozások minősége és mennyisége. A talán számomra legkevésbé vonzó megoldás az, ami ezt az értekezést is jellemzi (mint oly sok másikat napjainkban), s amit én az egyszerűség kedvéért PhD-értekezés formátumnak nevezek. Tudom, sokan pártolják – számomra kevésbé érthető módon – ezt a formát és az ilyen jellegű MTA doktori dolgozatot, de én nem tartom követendőnek ezt az értekezés formátumot. De ez természetesen Kégl Tamás tudományos munkásságának érdemeiből semmit nem vone le. Jelen esetben az egyik legfőbb kifogásom, hogy az értekezés rengeteg részeredményt tartalmaz rendkívül részletekbe menő tárgyalás mellett, s így a kutatások valódi lényege olvasás közben szerintem részben elsikkad.

Az értekezés témakörében az ún. saját közlemények jegyzéke 2004 és 2018 között 27 cikket sorol fel, melyek közül egyeseknek a levelező szerzője Kégl Tamás és a közlemények általában további legalább két társszerzővel készültek. Az értekezés ezek alapján próbálja meg keresztmetszetét adni Kégl Tamás alkalmazott alapkutatási tevékenységének. A közlemények többsége két meghatározó szenior társszerzővel – Ungváry Ferencsel és Kollár Lászlóval – közösen készült. Az értekezés alapját képező 27 közleményből Kégl Tamás 5 esetben első szerzőként szerepel és 11 esetben utolsó szerző. Az S27 közleményben Kégl Tamás nincs szerzőként feltüntetve, de ez csak egyike a dolgozatban előforduló, amúgy csekély számú elírásoknak, az ott feltüntetett “Tamás, K.” valójában “Kégl, T”.

Kégl Tamás hivatkozásait a Web of Science felületén áttekintve azt láthatjuk, hogy a négy leghivatkozottabb közleménye közül kettő 1993-ban és 1994-ben, egy pedig 2002-ben készült, ilyen messzire pedig nem nyúlik vissza az értekezés. Kégl Tamás messze leghivatkozottabb (104 hivatkozás önhivatkozásokkal együtt), 2012-es közleménye (S23 a felsorolásban) összesen 8 társszerzőt sorol fel, itt Kégl Tamás utolsó

előtti szerző, míg az S13 besorolást kapó 2007-es közlemény esetében ugyan szintén sok a társszerző (9), de itt Kégl Tamás a levelező szerző. Kégl Tamás összes többi közleménye 25-nél kevesebb hivatkozást kapott (beleértve az önhivatkozásokat is). Megállapítható továbbá, hogy a sikerebb közlemények kísérleti munkát is tartalmaznak, valamint hogy eddig nem váltottak ki jelentős nemzetközi visszhangot azok a közlemények, melyek tisztán számításos kémiai eredményeket tartalmaznak. Összefoglalva, publikációs tevékenysége alapján Kégl Tamás mindenképpen meghaladja az MTA Doktora címhez szükséges mértékeket az elméleti kémia területén, de a hivatkozottság sokszor talán inkább a kísérleti eredményeknek szól, kevésbé a nagy alapossággal elkészített számításos kémiai eredményeknek.

A 172 oldalas MTA doktori értekezés második fejezete, mely a Bevezetést, az első fejezetet követi, összefoglalja az alkalmazott számítási módszereket, illetve röviden egyes kísérleti módszerek tárgyalására is sor kerül, vélhetően itt vélte meghatározónak saját tevékenységét a szerző. Kégl Tamásnak az Összefoglalásban megfogalmazott állítása szerint az értekezésnek 5 fő témaköre van: (a) diazokarbonilezés (diazoalkánok átalakítása keténekké) és annak mechanizmusa, (b) kumulált kettős kötést tartalmazó átmenetifém-komplexek koordinációja, (c) Pt-katalizált hidroformilezés, (d) Pd-katalizált karbonilatív kapcsolási reakciók, és (e) P-donor ligandumok elektronikus hatásai. Az alkalmazott elméleti és kísérleti módszerek leírása után hét fejezetre tagolódik az értekezés, itt különböző egyedi rendszerek számításos vizsgálati eredményei kerülnek leírásra kimerítő részletességgel és alapossággal. Nem igazán értem, hogy a Pt-katalizált hidroformilezéssel kapcsolatos számítási eredmények miért szerepelnek két fejezetben. Ennél sokkal fontosabb észrevétel, hogy azt sem igazán értem, hogy miért kellett ennyire részletekbe menően megadni minden számítási eredményt, miért nem csak a legfontosabb, valódi újdonságértékkel bíró eredmények kerültek tárgyalásra. Ez a részletező taktika helyes, fontos és kifizetődő is egy egyedi tudományos közlemény esetében, de nem tartom helyes megközelítésnek egy MTA doktori értekezés írásakor.

Egy további gondom az értekezéssel, hogy az egyes fejezetek végén nem szerepel összefoglalás, a legfontosabb eredmények kiemelése. Ezt valamennyire helyettesíti a 10. fejezet, melynek címe Összefoglalás, de mire a bíráló oda jut az olvasásban, bizony sok mindenről elfeledkezett már az egyedi fejezetek érdekességei és részletei kapcsán. Mindenképpen jót tett volna az értekezésnek, ha minden fő fejezet végén megjelenik egy rövid összefoglaló a ténylegesen tudományos értékű eredményekről.

Nem kívánok bírálatomban nyelvészkedni, így csak megjegyzem, hogy a dolgozat nyelvezete többnyire példamutató, az elírások száma is messze alatta marad annak, ami az olvasó ingerküszöbét átlépné. Ugyanakkor például megjegyzem, hogy magyarul

az orbitál szóra egyáltalán nincs szükség, annak pálya fordítása tökéletesen megfelel a lényegnek és szerintem sokkal elterjedtebb, mint a számomra erőltetettnek tűnő orbitál megnevezés.

A Bevezetésben (1. o.) a szerző a számításhoz kémiai a következőképpen definiálja, csupa dőlt betűvel szedve: „az elméleti kémia egy gyorsan fejlődő alterülete, melynek az alapvető célja kémiai problémák megoldása”. Nekem nem tetszik ez a „definíció”. Azt gondolom, hogy felettébb kevés olyan eszköze van a kísérleti és elméleti kémianak, amely nem „kémiai problémák megoldásával” foglalkozik, persze kérdés, mit definiálunk problémaként. Továbbá az elméleti kémia messze sokszínűbb, mint amit az adott bekezdésben feltételez a szerző. Saját tevékenysége sem az elméleti kémia széles területére, hanem azon belül a jóval szűkebb ún. kvantumkémia területére esik. Elméleti kémia mindig is volt (gondoljunk akár a flogiszon elméletre), kvantumkémia mindössze kb. 100 éve. Ugyanakkor azt is meg kell jegyeznem, hogy bár az irodalom is többnyire elektronszerkezet-számítást ért kvantumkémia alatt (üssünk fel egy kvantumkémiaiáról szóló tankönyvet), a kvantumkémia foglalkozik a magok mozgásával is. A számításhoz kémia, amit Kégl Tamás sikeresen művel, valójában alkalmazott elektronszerkezet-számítás ma már standard programcsomagokkal.

Az alkalmazott elméleti módszerek leírását tartalmazó második fejezet kapcsán tűnődtem el azon, hogy vajon mi lehetett ezzel a szerző célja. Arra jutottam, hogy egyetemi oktatóról lévén szó talán az, hogy oda tudja azt adni hallgatóknak, hogy találjanak egy rövid, érdemi összefoglalást a csoportban alkalmazott technikákról. Nos, sajnálatos módon azt kell mondanom, hogy erre ez a fejezet teljesen alkalmatlan, én biztosan megpróbálnám elrejtetni ezt a fejezetet a jövő hallgatói elől. Miért ez a negatív vélemény? Lényegében azért, mert a tudománnyal és annak módszertanával éppen ismerkedő hallgatóknak csak nagyon pontosan fogalmazó, a kémiai helyesírás szabályait messzemenően betartó összefoglalást szabad olvasniuk, hogy később ők is szabatosan fogalmazzanak és szabatosan írjanak. Ennek a kíváncsornak ez a fejezet nem felel meg.

A szerző egy mondatot emel ki ebben a fejezetben, ez a dőlt betűkkel szereplő első mondat így szól a 4. oldalon: „a kémiai kötés a ragasztó, melyből felépül a teljes kémiai univerzum”. Az univerzumról és annak kémiai eredetéről ma már sokat tudunk, különösen szép tématerülete ez a kémianak, sok-sok különlegességgel. De hogy a kémiai univerzum az ragasztó lenne, vagy akár csak kémiai kötés, nos ez egy felettébb szerencsétlen megfogalmazás. A kémiai univerzum atomokból épül fel, pontosan azokból az elemi összetevőkből, melyeket az elemek periódusos rendszerében meg-

találunk, s ha az atomok molekulákká állnak össze, akkor valóban beszélhetünk kötésekről is (a molekuláknak nevezett kvantum objektumok tulajdonságainak megértését nyilván alapvetően segíti ez a szemléletmód), bár ezek nem mérhető mennyiségek.

Visszatérnék az eredeti gondolatra, hogy mi az alapvető gondom ezzel a fejezettel. Jöjjön erről egy felsorolás:

- Kégl Tamás azt írja, hogy „az elektronokat hullámfüggvénnyel lehet matematikailag jellemezni”. Ez a mondat megint csak nem teljesen precíz, főképpen ha a kémiai érdekességű molekulákról lesz szó a továbbiakban.
- A fejezetben szinte nincs olyan rövidítés, mely feloldásra került volna, pedig ez még tudományos közleményekben is alapkövetelmény.
- Egyetlen ábra sem érthető önmagában, szinte minden részlet hiányzik a legtöbb ábra aláírásából.
- Az N mennyiség, néha döntve, néha nem, legalább három különböző értelmet nyer.
- Nem tudom, mi az a „diagonizálás” (11. o.).
- Szinte teljes mértékben hiányoznak ebben a fejezetben a hivatkozások, bár maga a dolgozat 472 hivatkozást tartalmaz, ehhez képest az elmaradó 30-40 hivatkozás már nem hosszabbította volna meg a dolgozatot feleslegesen, de egy tájékozódni kívánó hallgató nagy hasznát vette volna.
- Többször is sérülnek az SI-nek a tudományos közléssel kapcsolatos szabályai. Például bár az $\mathbf{r}$ szimbólum definíciója talán egyszer sem szerepel, a térkoordináták néha $\mathbf{r}$ -ként (2.2 egyenlet), néha r -ként (2.3 és 2.4 egyenlet) jelennek meg, de jelenthet r távolságot is az értekezés adott részén. Ugyanígy megkérdezhetném, hogy mi a valódi különbség $\Gamma^{(N)}$, $\Gamma^{(p)}$, Γ_{jk} és az utoljára bevezetett, de nem definiált Γ operátor között?
- A színek hordoznak valami jelentést a 2.3 ábrán?
- Miért beszél gyakran sajátvektorról és nem sajátfüggvényről a szerző?
- Miért keveredik többször a magyar és az angol elnevezés (pl. „elstat” a 2.36 egyenletben, „prep” a promóciós energiára ugyanitt).

Ugyanakkor felettébb tetszik, és szerencsésnek tartom, hogy ebben a fejezetben egyetlen molekuláris rendszer, az erre a célra jól kiválasztott PH_3NH_3 komplex kapcsán mutatja be Kégl Tamás az értelmező kvantumkémia eszköztárának egyes vonatkozó fejezeteit.

A további, az értekezés érdemi részét képező fejezetek kapcsán általános kérdésem, hogy miért nem szerepel soha a számított energiakülönbségek kapcsán valamilye bizonytalanság becslés? Meggyőződésem, és ezt gondolom a kísérleti kollégák is megerősítik, hogy enélkül egyetlen számadatnak sincs valódi értelme. A 31. oldalon például szerepel egy $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ -es energiakülönbség. Vajon ennek mekkora a bizonytalansága? Néha utal a szerző arra, hogy köszönőviszonyban sem lévő eredményeket kapott különböző DFT funkcionálok alkalmazásával. Mi ekkor ez elmélet válasza az adott „probléma” kapcsán? Szabad-e válogatni a valamilyen szempontból „legjobb” eredményt adó funkcionálok között? Nem kellene-e vegyíteni az egyedi WFT és DFT eredményeket, hogy megbízható, bizonytalansággal rendelkező számadatokkal segíthessük a kísérleteket?

Ha jól tudom, a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -alapú katalízis helyett a Pd-alapú katalízis protokollok általánosabb utat biztosítanak ketén vegyületek szintéziséhez. Mit gondol erről a szerző, ezek számításos vizsgálatára miért nem kerített sort, a vonatkozó eredmények miért nem szerepelnek az értekezésben (a 3. fejezetben csak Co és Ni komplexek szerepelnek)?

A 26. oldalon szereplő, a $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_7 + \text{CO}$ reakció kapcsán megadott számadatok pontosságáról megtudhatnánk valamit? A „nullponti energiakorrekció” mit jelent? Talán a zérusponti rezgések hatását? Ha igen, milyen közelítésben és ez mennyire lehet adekvát jelen esetben és általában? A kissé lejjebb megjelenő szöveg kapcsán kérdezem, hogy az mit jelent, hogy a „szabadentalpia ... meghaladja a disszociált állapotét”?

A 3. fejezet nagyszámú ábráján visszatérő motívum a „reakciókoordináta”. Ezek minden esetben egyediek? Mekkora a bizonytalansága az itt szereplő „G” értékeknek? Mi „G” jelentése és itt nem inkább különbségekről lenne szó?

Mi a jelentősége a 3.6 ábrának (26. o.)? A disszociációs energia becslésén kívül hordoz bármiféle információt? Mennyire hihető egy egy-determináns közelítéssel számolt disszociációs görbe (általában és konkrétan)? Hogyan kapta meg a disszociációs energiából a valamit reprezentáló (a 2. fejezetben ΔG molekulák szabadentalpiáját jelölte, ld. 2.43 egyenlet) ΔG (helyesen leírva ΔG) értéket?

Ismét az általánosság felé vivő kérdésem, hogy sikerült-e valami újabb katalizátort tervezni a nagyszámú számítás segítségével, vagy bármilyen értelemben túlmenni az elvégzett kísérletek értelmezésén? Ha igen, jó lett volna ezeket az érdemi eredményeket feltüntetni az egyes fejezetekben, akár azok legvégén.

Fontosnak tartottam volna annak diszkutálását, hogy mennyire hihetők el az elektronszerkezet-számítás eredményei a diazokarbonilezés kapcsán vizsgált „fluxionális rendszerek” esetében. Lehet jól vizsgálni ezt a viselkedést a statikus elektronszerkezet-számítási technológia segítségével? Van valódi értelme a pontcsoport szimmetria használatának ezen esetekben?

A 4. fejezetben a kumulált kettőskötésű ligandumok a következők: CO_2 , COS és CS_2 . Itt „klasszikus” szerkezetanalízist találunk bizonyos $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ -tartalmú modellvegyületek esetében. Az egyedi állításokon túlmenően milyen általános tanulságokkal szolgáltak az elméleti kémiai számítások?

Az 5-7. fejezetekben találhatjuk a talán legvilágosabban megfogalmazott új eredményeket. Egy gyors nyelvészkedő kérdés: az „inzerció” helyett nem lehetett volna beékelődéses reakciókról beszélni? Egy másik apróság, hogy miért folyamodott a szerző az ódivatú MP4(SDQ) módszerrel történő számításokhoz? Ez a technika 30 évvel ezelőtt tűnt népszerűnek, furcsa modern környezetben látni alkalmazását. Ezekben a fejezetekben sok ábrán van feltüntetve valamilyen „reakciókoordináta”. Itt nem igazából stacionárius pontok sematikus ábrázolása történik? Meg tudná fogalmazni az esetek többségében, hogy mi a folytonos reakciókoordináta, ami feltüntetésre került? A Pt/Sn rendszerekre vonatkozó szubsztituens-hatás vizsgálatakor számomra keveredett az elmélet és a kísérlet szerepe. Volt szerepe az elméletnek a kísérletek tervezésében?

A 144. oldalon hogyan kell érteni azt az állítást, hogy a „komplexek jó lineáris korrelációt adnak a kísérleti Tolman-féle elektronikus paraméterekkel”?

Összefoglalóan ismételten megállapítom, hogy Kégl Tamás tudományos munkássága meghaladja még az ezen a szinten elvárható tudományos kutatómunka mennyiségét és minőségét is, ennek megfelelően az MTA doktora cím odaítélését támogatom. Így természetesen támogatom az értekezés nyilvános vitára tűzését is.

Budapest, 2020. május 6.

Császár Attila Géza
egyetemi tanár
az MTA doktora