

Opponensi vélemény Kégl Tamás Katalitikus karbonilezési reakciók vizsgálata számítási módszerekkel című MTA doktori értekezéséről

Kégl Tamás doktori értekezése a számítási kémia területére esik, melynek alapvető célja a szerző megfogalmazása szerint a kémiai problémák számítások révén való megoldása. Napjainkban a számításokkal már lehetővé válik a reakciók mechanizmusának valósághű vizsgálata kvantumkémiai eszközökkel viszonylag nagyméretű molekulák esetén is. Ehhez a hardverek mellett olyan szoftverek, módszerek szükségesek, melyekkel ez lehetséges. Ezek kidolgozása a számítási kémia egyik területe. A másik az, amikor a szoftvereket és a hardvert a reakciók mechanizmusának, energetikai viszonyainak felderítésére használjuk, mert a kísérleti és műszeres technikák csak korlátozott mértékben lehetnek alkalmasak pl. a reakció intermedierek és átmeneti állapotok szerkezetére, energiájára vizsgálatára. Kégl Tamás Veszprémben, majd Pécsen az ott folyó homogén katalitikus kémia területen folyó kutatásokba szorosan bekapcsolódva számításaival járult hozzá az eredmények teljesebb értelmezéséhez, a reakciók megismeréséhez.

Az értekezés 15 év kutatómunkájából válogatott 27 nemzetközi folyóiratban megjelent közlemény anyagára épült, melyekből legalább 14 D1, illetve C1 szintű folyóiratban került közlésre. Így nyugodtan mondhatjuk, hogy az eredmények komoly nemzetközi megmérettetésre kerültek már.

Kégl Tamás munkájában a karbonilezési reakciók mechanizmusai részleteinek feltérképezésére tett kísérletet elsősorban elméleti számításokkal és részben kísérleti spektroszkópai mérések révén, amelyek végső soron lehetővé teszik a célzott termékek szelektív előállítására képes katalizátor-rendszerek előállítását. Azt, hogy ez mennyiben járt sikerrel a későbbi esetleges ipari alkalmazások döntik el; de a munka tudományos értéke megítélhető a már megszületett publikációknak a tudományos közeg általi fogadtatásán is. A legfontosabb eredmények tézisekben összefoglalt ismertetését jónak tartom, a tézispontokat új tudományos eredményekként elfogadom.

Az értekezés olvasása során felvetődött néhány kérdés fogalmazódott meg bennem. Jelezném, hogy ezek, felkészültségemnél fogva, nem a számítások részleteire, inkább a fémorganikus kémia területére, a fém-ligandum kölcsönhatások részleteire irányulnak.

1. A 3.2. fejezetben a szerző oldalakon keresztül tárgyalja, hogy az etil-diazoacetát $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalizált karbonilezési reakciójában az 1 hidas komplexben miért van a 2 hidas komplexben miért nincs a külső térből 13CO beépülés. A hosszú fejtegetés logikus és minden bizonnyal minden momentumra igaz is és fontos, bár egy külső szemlélő számára a döntő 25. oldal 2. bekezdésében megfogalmazottak lehetnek. Lehet, hogy nincs igazam.
2. Nagyon tetszett a 4. fejezetben a platínakatalizált hidroformilezés mechanizmusára vonatkozó számításokat bemutató rész, amikor a szerző az egyszerűbb rendszer felől a bonyolultabb felé haladva bemutatja a különböző számítási lehetőségek nyújtotta információk felhasználását a mechanizmus részleteinek feltárására. Ezzel kapcsolatban azért megjegyezném, hogy néha túlzónak érzem a számokból levont következtetéseket, pl. a 91. oldalon a 2. bekezdésben, amikor az alkotók elektrosztatikus potenciáljának a Hammett paramétertől való függését vizsgálta a $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)\text{PPh}_3)_2(\text{olefin})$ komplexben.
3. A 7. fejezetben az ón(II) halogenidek Pt katalizált hidroformilezési reakcióiban betöltött szerepében a Pt-Sn kötésre vonatkozó vizsgálatokban az SnCl_3 - és a CN- „hasonlóságát”

kihasználva jutott alapvető megállapításokra a két fém közötti kötésviszonyokra vonatkozólag. Legfontosabb megállapítása, hogy az Sn d pályái nem vesznek részt a viszontkoordinációban. Bár a több oldalas fejtegetésben itt-ott utal részeredmények spektrális megerősítésére, remélhető-e a számításos eredmények egyértelmű spektrális igazolása.

4. A szerző a karbonílezési reakciókat reakciótípusonként/reaktánsokként tárgyalja és von le általánosítható következtetéseket a reaktánsok elektroneloszlási, töltésviszonyainak a reakciókban való változásainak a reakciók lejátszódására gyakorolt hatásaira vonatkozólag. Nem találtam viszont kísérletet sem arra, hogy a fémekre vonatkozólag némi összehasonlítást tegyen, azok karbonílezési reakciókban való alkalmazási hatékonyságára vonatkozólag, hasonlóságaikra, klönbözőségeikre, különös alkalmazási lehetőségeikre, melyeket a számítások eredményei sugallanak.

A dolgozat felépítése jó, követhető, nem könnyű mondandója mellett is szinte olvasmányos. Bár az összefoglalás világosan összegzi az értekezés fő eredményeit, úgy vélem az egyes fő fejezetek végén egy-egy rövid összegzés segítette volna az olvasót abban, hogy rögzüljön benne az adott területen elért legfontosabb megállapítások. Van, ahol erre a szerző kísérletet is tesz, pl. a 6. és a 7. fejezetnél.

A szerző a kémiai helyesírás szabályait jól alkalmazza, egyetlen hibát véltem felfedezni: végig helyesen hidrido ligandimot ír, ugyanakkor a régi helyesírás szerint halogeno komplexeket és logandumokat ír halogenido helyett.

Elírási hibát nem nagyon találtam, igaz nem is nagyon kerestem. Egyet észrevettem a 3.37. ábrán az ábrán és az aláírásban a 7a/8a és 7c/8c jelölés szerepel.

Mindezek alapján Kégl Tamás munkáját a benyújtott értekezés és a tézisek alapján az MTA doktora cím megszerzéséhez elegendőnek tartom, nyilvános vitára bocsájtását javaslom és sikeres védeés esetén számára az MTA doktora cí odaítélésével egyetértek.

Szeged, 2020. március 5.

Kiss Tamás

a kémiai tudomány (MTA)doktora