

# BÍRÁLAT

## **Kégl Tamás: “Katalitikus karbonilezési reakciók vizsgálata számítási módszerekkel” c. doktori dolgozatáról**

A dolgozatban a szerző utolsó tizegynéhány éves munkásságának, illetve az ebből fakadó 27 publikációjának az eredményeit foglalja össze. Az első cikk még 2006-ból való, és a Veszprémi Egyetemen készült, az utolsó 2018-ból datálódik, és Kégl Tamás új munkahelyén, a Pécsi Tudományegyetemen készült.

A 27 publikációból 5-ben az első, 13-ban az utolsó helyen áll a szerzők sorában. Egy cikkben Tamás K szerepel, mely mögött a bíráló éles logikával a szerzőt sejtí, kettőben két Kégl T szerepel, melyek közül minden valószínűség szerint legalább az egyik a jelöltet takarja.

A közlemények mindegyike magas impakt faktorú, kiváló folyóiratban jelent meg. Ez a bíráló munkáját is megkönnyíti, hiszen a cikkek mögötti eredményeket már avatott szakértők olvasták, véleményezték és egyetértettek a publikálásukkal. El kell fogadni tehát a dolgozat mögötti magas szakmai értéket, ezért bírálatomban elsősorban magára a disszertációra koncentrálok.

A 172 oldalas dolgozat jól szerkesztett, gyönyörű ábrákkal tarkított, szép külalakú munka, melyet öröm lapozgatni. Olvasni már kevésbé élvezetes. Rögtön a címhez van hozzáfűznivalóm. Ha valamit vizsgálunk – legyen az akár valamiféle katalitikus reakció – még nem biztos, hogy a vizsgálatnak eredményei is lesznek. Doktori címet viszont eredményekért szokás adni, nem pedig a mögötte álló, bármely tengernyi munkáért, vizsgálatért. Ha a vizsgálatoknak eredménye is van, márpedig ez esetben nyilvánvalóan van, azt a címben fel kell tüntetni.

Kicsit szégyellem, hogy egy kémia tárgyú akadémiai doktori dolgozat esetében a nyelvről és a helyesírásról kell beszélnem, de oly sok a helyesírási hiba és a magyartalanság a dolgozatban, hogy muszáj megemlítenem. A gázelegy, a kvarccső, a keténképződés, a keténkomplex, az oxigénatom, vasatom, a foszfinmentes, a köztitermék mind-mind egybe írandó (megjegyzem, néhol, váratlanul egybe is írja, mint pl. a 23. oldalon a keténképződést), a dinitrogen-kihasadás, a háromláb-rotáció, a karbonil-ligandum, a cisz-helyzet, az aldehid-izomer, a vegyérték-elektronpár kötőjelek, de a számítások sem csak úgy történnek, hanem kiszámítunk valamit, nem karakterizálunk, hanem jellemzünk, nem el lettek távolítva, hanem eltávolítottuk, az orbital helyett is létezik magyar szó, a pálya, és még elég sokáig lehetne sorolni.

A disszertáció szerkezete egyszerű és áttekinthető. Egy rövidke Bevezetés után jön a 17 oldalas “Alkalmazott módszerek” c. fejezet, majd utána az érdemi rész következik további 7 fejezetben, 118 oldalon keresztül. Végül a néhány oldalas Összefoglalás, a 27 saját és a 472 irodalmi hivatkozás listája zárja a dolgozatot.

Még a Bevezetés előtt van egy számomra teljesen értelmezhetetlen, alig féloldalas rövidítés-jegyzék, melyet nem tudok mire vélni, hiszen pillanatok alatt másfél-kétoldalasra lehetne kiegészíteni a szöveg alapján. Lehet, hogy a szerző valamikor elkezdte, aztán elfeledkezett róla?

A második fejezetben a jelölt a dolgozatban felhasznált módszereket ismerteti. Ezek nagyrészt elegendő lett volna csupán felsorolni, odabiggyesztve a megfelelő hivatkozásokat. Mint ahogy – nagyon helyesen – nem ismerteti az infravörös-, vagy az NMR- spektroszkópia rejtjelmeit sem (pedig ezeket is használja), ugyanúgy értelmetlen magyarázni a jónéhány évtizede ismert, és kézikönyvek tucatjaiban részletezett Bader-analízist, az ELF-, az NBO-, a DAFH-analízist, vagy a molekuláris elektrosztatikus potenciált. Ezzel szemben jó lett volna sokkal részletesebben, akár táblázatosan is bemutatni az alkalmazott DFT-funkcionálokkal kapcsolatos megfontolásokat, tesztelést és validálást, melyeknek eredményeként eldöntötte, hogy mely funkcionálok használja a későbbiekben és miért éppen azokat. Kérem tehát, hogy nyilatkozzon a funkcionálok kiválasztásának indokairól. Részletezze, milyen funkcionálokot tesztelt, és milyen eredmények alapján maradt végül az alkalmazott eljárásoknál. Már csak azért is, mert minden kvantumkémiai munkát ezzel kell(ene) kezdeni! Mindezek helyett sajnos csak egy kb. negyedoldalas szöveget kapunk, melyben a szerző kijelenti, hogy a PBEPBE funkcionált használja. És pont. Ami önmagában sem igaz, mivel pl. a 3. fejezetben taglalt hat téma közül mindössze a nikkkel-komplexekkel való diazokarbonilezéshez használta tisztán a fenti funkcionált (3.5. pont) a többihez jóval inkább a B3LYP, vagy a BP86 funkcionált választotta – néhány esetben a PBEPBE-vel újraszámítva.

A szerző azt is megállapítja, hogy “a számított paraméterek csak igen csekély mértékben függenek a DFT-funkcionáloktól, essenek azok a “tisztá” GGA, hybrid GGA, meta GGA, vagy meta hybrid GGA kategóriába”. Ezzel messzemenőleg nem értek egyet. És nem érthet egyet vele a DFT-felhasználók nagy többsége sem. Nem véletlen, hogy mára már vagy száz különböző funkcionál ismeretes, és mind a mai napig gyártják az újabb és újabb, egyre pontosabb és egyre speciálisabb funkcionálokot. De ezzel szembemegy a saját tapasztalata is, hiszen amíg például a B3LYP funkcionállal a (3.11) reakció szabadentalpiaváltozása  $\Delta G = -20,8$  kcal/mol, ugyanez B97-D3-mal, ugyanezen bázissal számítva  $\Delta G = 2,0$  kcal/mol-nak adódik. Azért ez nem csekélység, a különbség nagyságrendi!

És még egy. Mivel a DFT egydetermináns módszer, ellentétben a jelölt megállapításával, a bázis méretétől jóval kisebb mértékben függ, mint egy hullámfüggvény-alapú módszer. Egyébként – ugyancsak ellentétben a leírtakkal, mely szerint minden esetben tripla- $\zeta$  bázist használ – például a diazokarbonilezésből kiinduló domino-reakciók vizsgálatánál (3.3. pont), vagy a kobalt-katalizált diazokarbonilezésnél (3.4), és még számos egyéb helyen a 6-31g(d,p) bázissal dolgozik.

Ha viszont fenti, inkább formai mint tartalmi kifogásoktól elvonatkoztatunk és az érdemi részre koncentrálnak (3-9. fejezetek), máris egy kiváló és érdekes munka eredményei tárulnak elénk.

A 3. fejezet Kégl Tamás diazokarbonilezési reakciókkal kapcsolatos eredményeit taglalja. Ez a dolgozat leghosszabb – 30 oldalas – és talán a legteljesebb fejezete, és ehhez kapcsolódik a legtöbb publikációja is. Elsősorban kobalt-, nikkel- és króm-katalizált reakciókat vizsgál, de sort kerít a katalizátortmentes diazokarbonilezéssel kapcsolatos eredményeire is. Itt mutatkozik meg az is, hogy a jelölt nem csak a kvantumkémia terén, hanem a preparatív kémiában is otthon van. Az eredmények imponálóak, a tárgyalással kapcsolatban mindössze egyetlen kifogásom az, hogy a szövegben itt-ott elpotyogtatott számszerű értékeket jó lett volna táblázatosan is bemutatni. Enélkül az olvasó elveszik az adatok között, az olvasás és a megértés ideje pedig a többszörösére nő.

Néhány, a fejezetben előforduló, de a fejezet értékét nem befolyásoló bosszantó apróságot azért felsorolok. A 3.12. ábrán a vízszintes koordináta megtévesztő, mivel a koordinátarendszer zéruspontja középen van. A B3LYP módszer 0,5-2,6 kcal/mol-os energiakülönbségek diszkutálására különösen nagymolekulák esetén alkalmatlan, mivel a módszer hibája ennél nagyobb (30-31. oldal). A 3.5. pontban: “A mechanizmus számításához több funkcionál közül a hibrid PBE0 funkcionálra esett a választásunk” – írja – de hogy miért és minek alapján, arról már nem esik szó.

A 4. fejezetben a kumulált kettős kötéseket tartalmazó Ni(0)-, Pd(0)-, és Pt(0)-komplexek vizsgálata megmutatta, hogy a koordináció minden esetben  $\eta^2$ -típusú. Ennek a lehetséges oka az, hogy a fém és a ligandum közötti kölcsönhatásban domináns szerepe van a viszontkoordinációnak. Mint az összes további fejezetben, a tárgyalást itt is egy rövid irodalmi áttekintéssel kezdi. A CO<sub>2</sub> különböző koordinációs módjainak ismertetése során Sakaki nyomán megállapítja, hogy az  $\eta^1$ -C koordinációs mód azért stabilisabb az  $\eta^2$ -(C,O) koordinációnál, mert utóbbinál “az oxigén  $d_{\pi}$ -pályája ellentétes fázisban van”. Kissé zavarban vagyok. Véleményem szerint, ha a szerves kémia pálya-fogalmával értelmezünk egy jelenséget, akkor az oxigénen (legalábbis a vegyértékhéjon) d-pálya nincs. Ráadásul a 4.2. középső ábrája szerint a pályaszimmetria ezúttal is megfelelő. Ha viszont valóban kvantumkémiai értelmezésre törekszünk, akkor a pálya-fogalom felejtős, hiszen csakis bázisfüggvények léteznek, amiből annyi van, amennyit éppen használni akarunk. Jó lenne érteni, miről is van itt szó!

Mint ahogy nem értem az 54. oldalon levő megállapítást sem, mely szerint “a kumulált ábrázolásmóddal szöges ellentétben, a CO<sub>2</sub> D<sub>∞h</sub> szimmetriát követ, azaz hengersizmetrikus.” Milyen az a kumulált ábrázolásmód, és mivel van szöges ellentétben? És ezzel a megállapítással kapcsolatban a 4.1. pont utolsó mondatát sem értem: milyen ellentmondást kéne feloldani a két  $\pi$ -kötés megjelenésében? Egyébként, őszintén szólva én az egész 4.1. alfejezetet a szén-dioxid elektronszerkezetéről kihagytam volna, hiszen újdonságot nem tud mondani, amit meg mond, az is inkább kételyeket ébreszt.

A 60. oldalon azt írja, hogy az összes (vizsgált) kumulált kettős kötést tartalmazó kismolekula HOMO-ja és LUMO-ja hasonlóságot mutat. Ez elég nyilvánvaló, hiszen a vegyértékhéjat illetően izoelektronosak. Ugyanakkor a karbonil-szulfid és a szén-diszulfid hengersizmetrikusak (ahogy a szén-dioxid is), tehát a HOMO és LUMO is kétszeresen degeneráltak. A ketén és diazometán viszont C<sub>2v</sub>-szimmetriájúak, míg

az allén  $D_{2d}$ -szimmetriájú. Ez azt is jelenti, hogy a molekulák elektronszerkezetének összehasonlításakor mindkét degenerált pálya sorsát és a köztük lehetséges korrelációt vizsgálni érdemes. Mint ahogy azt is, hogy a fémkomplexekben elhajló kumulált szerkezetekben hogyan torzulnak a pályák. De ez már a 4.4. pont témája, mely mindezekre a kérdésekre választ is ad.

Az 5. fejezet Kégl Tamás platinakatalizált hidroformilezési reakciók meghanizmusával kapcsolatos eredményeit mutatja be. A mechanizmus leírása egyértelmű és meggyőző. A reakció sebességmeghatározó lépése minden esetben az olefin inzertálódása. (Mellesleg inzerció helyett inzertálódást, vagy – ha már magyarul írunk és van is rá szavunk – beékelődést javaslok). A számított regioszelektivitás és enantioszelektivitás jó egyezést mutat a kísérletivel, a hozzákapcsolódó értelmezés is rokonszenves. A fejezettel kapcsolatos kérdésem inkább adminisztratív jellegű: a 270-es irodalmi hivatkozás Kégl Tamás cikke, mely egyértelműen a témába vág, és melyben ráadásul egyedüli szerző. Vajon miért nem szerepel a dolgozathoz kapcsolódó saját közlemények között? És ugyanezt megkérdezhetem a 277-281. közleményekkel kapcsolatban is.

A 6. fejezet ismét platinakatalizált (az 5. fejezet címében még platina-katalizált) hidroformilezéssel kapcsolatos, ezúttal a szubsztituensek, valamint a hőmérséklet hatását vizsgálja. Azt tapasztalja, hogy az abszolút konfiguráció megváltozásának hőmérséklete a 4-szubsztituált sztirol szubsztituensének Hammett-konstans értékétől függ, és lineáris korrelációt mutat a Pt körüli atomok elektronsűrűségével.

Mivel az 5. és 6. fejezet is platinakatalizált hidroformilezést tanulmányoz, nem értem az okát annak, hogy a két rokon téma miért nincs azonos fejezetben.

De ugyancsak a fentiekhez tartozónak, és velük összevonhatónak érzem a 7. fejezetet is, mely a hidroformilezési reakciókban használatos platinakomplexek triklorosztannát-ligandumának elektronszerkezetét, illetve a platínához kapcsolódás jellegét taglalja. A tárgyalásmód és a gondolatmenet tiszta és logikus. Az e fejezetpontból levonható legfontosabb következtetés szerint a Pt- és az  $\text{SnCl}_3$ -csoport között  $\sigma$ -donor kölcsönhatás valószínűsíthető. Ugyancsak fontos eredmény, hogy a csoport a hozzá képest transz-pozíciójú ligandumok aktiválásában gyengébb hatású, mint a ciano-csoport.

A 8. fejezet címe palládiumkatalizált karbonilezési reakciók. Ez a fejezet is rövid irodalmi összefoglalóval kezdődik, majd – kellemes meglepetésre – az alkalmazott elméleti módszer kiválasztásának részletes és majdnem kifogástalan bemutatása következik. Nem kell tovább magyarázkodni, ezt vártam volna az előző vizsgálódásokkal kapcsolatban is! Csupán egyetlen aprócska megjegyzés, hogy általában megadjuk azt is, hogy milyen szoftver-csomaggal készültek a számítások. Már csak a szoftverfejlesztők kemény munkája iránti tiszteletből is. Ez itt hiányzik.

A fejezetben először a katalizátor CO- és trifenilfoszfin-csoportjainak cserereakcióit vizsgálja, majd rátér a jódbenzol oxidatív addíciójának mechanizmusára. Végül vizsgálja a 4-szubsztituált jódbenzolok esetében a szubsztituenshatást. A cserereakciók vizsgálata során azt tapasztalta, hogy a legstabilabb származék minden esetben az egyetlen  $-\text{PPh}_3$  ligandumot tartalmazó származék. Az oxidatív addíció

számos Pd(0)-komplex segítségével végbemehet, de a reakció sebessége, vagyis a katalizátor hatása a Pd(PPh<sub>3</sub>)(CO) komplex használata esetén a legnagyobb. A 4-szubsztituált jódbenzolok aminokarbonilezésének sebessége elektronvonzó szubsztituensek hatására megnő.

A fejezettel kapcsolatban mindössze két apró kifogást említhetek. A 8.1-8.2. táblázatokra sehol se találtam hivatkozást, s a 8.3. táblázatban viszont nem lehet tudni a vastag betűs számok jelentését – bár minden valószínűség szerint a kísérletihez legjobban illeszkedő értékeket jelöli.

A 9. fejezet P-donor ligandumok szerepével, szterikus és elektronikus hatásaival foglalkozik. Tanulmányozza különböző karbonilkomplexekben a karbonil-csoport  $\nu(\text{CO})$  vegyértékrezgését és korrelációba állítja különböző molekuláris paraméterekkel, a kötési energiával, a Wieberg-indexszel, a delokalizációs indexszel, valamint a kötésritikus pontban számított elektronsűrűséggel. Ezek a korrelációk logikusak, bár eléggé triviálisak. Noha nem említi, de nyilvánvalóan harmonikus rezgésekkel számol, melyek a 2000 cm<sup>-1</sup> körüli tartományokban általában stabilan és megbízhatóan hozhatók kapcsolatba a szterikus és elektronikus effektusokkal. A vizsgálatokból kiderül, hogy a kelátszög növelése csökkenti a C-O-kötés erősségét, és ugyanakkor növeli a H-Co kötés erősségét.

Végezetül összefoglalva, a szerző munkája során katalitikus karbonilezési reakciókat vizsgált. A dolgozat e kutatások keresztmetszetét és lenyomatát adja és híven tükrözi a hosszú évek kemény munkáját és eredményeit. Az eredmények 27 magas szintű publikációban láttak napvilágot. A bírálatban előforduló felvetések, kételyek és kérdések nagy többsége elsősorban formai és nem kapcsolódik a munka lényegi részéhez, így nem is kisebbítik a szerző eredményeit. Az érdemi rész, a publikációk a végzett munka minősége, mennyisége, és az eredmények igen tiszteletre méltóak, és csak dícséretet érdemelnek. A téziszűzetben leírt tézispontok is elfogadhatók. Mindezek alapján sikeres védelem esetén javaslom az akadémiai doktori cím odaítélését.

Budapest, 2020 májusa.

Veszprémi Tamás  
az MTA doktora