

Válasz Kiss Tamás egyetemi tanár bírálatára

Köszönöm szépen Kiss Tamás professzor úrnak a dolgozatom átnézését, elismerő szavait, valamint gondolatébresztő kérdéseit, megjegyzéseit. A kérdésekre az alábbi válaszokat adom.

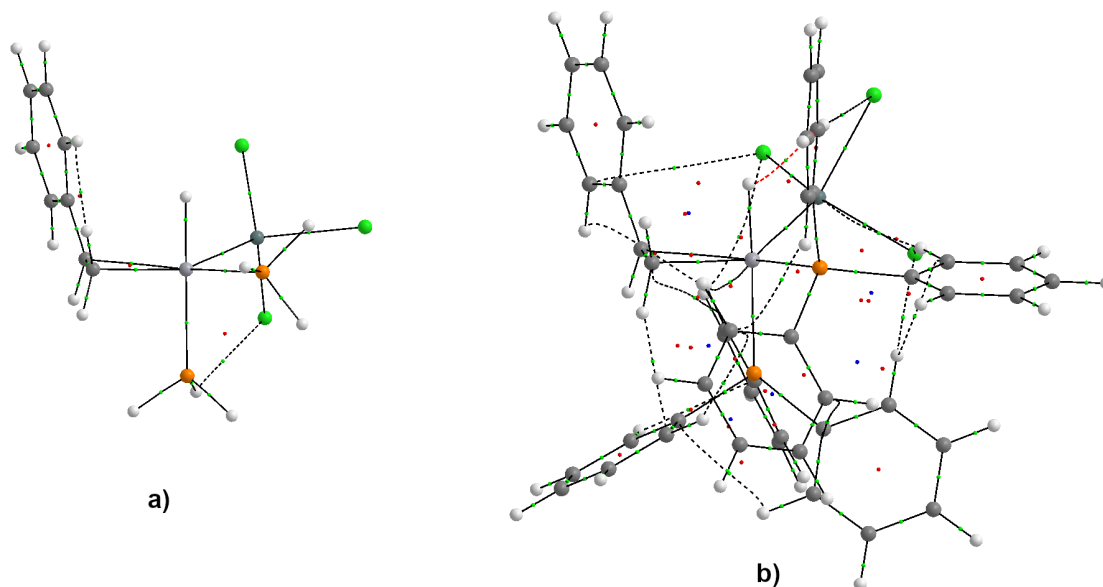
Kérdés: A 3.2. fejezetben a szerző oldalakon keresztül tárgyalja, hogy az etil-diazoacetát $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalizált karbonilezési reakciójában az 1 hidas komplexben miért van a 2 hidas komplexben miért nincs a külső térből ^{13}CO beépülés. A hosszú fejtegetés logikus és minden bizonnyal minden momentuma igaz is és fontos, bár egy külső szemlélő számára a döntő 25. oldal 2. bekezdésében megfogalmazottak lehetnek. Lehet, hogy nincs igazam.

Válasz: A kétmagvú komplexek ligandumcseréjénél az asszociatív mechanizmust gyakorlatilag kizárhatjuk, mivel az 20 elektronos intermedier, vagy átmeneti állapot részvételét feltételeznék. A ^{13}CO beépülésére így az egyetlen lehetséges út a disszociatív mechanizmus. A számítások alapján valóban azt a következtetést vontuk le, hogy a dikarbén komplex a nagyobb CO disszociációs szabadentalpia miatt nagyságrendekkel lassabban képes a CO cserére.

Kérdés: Nagyon tetszett a 4. fejezetben a platinakatalizált 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 megjegyzném, 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 vizsgálták a $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2(\text{olefin})$ komplexben.

Válasz: A dolgozat Bíráló által említett részében a $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2(\text{olefin})$ és az egyszerűsített $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2(\text{olefin})$ komplexek eltérő viselkedését próbáltam értelmezni. A következtetés, miszerint a trifenilfoszfin tartalmú komplex esetén a hidridben számított elektrosztatikus potenciál sokkal rosszabb lineáris korrelációja a szterikus hatásoknak tudható be, valóban kissé spekulatív. A Bader-analízis segítségével kiszámított kötésiútvonalak alapján azonban látható, hogy a hidrid ligandum és az ekvatoriális trifenilfoszfin egyik fenilcsoportja között ki tud alakulni gyenge kölcsönhatás (1. ábra.), ami bonyolultabbá teszi a hidrid és az

aromás gyűrű elektronsűrűségei közötti lineárishoz közeli összefüggést. A hidrido ligandum szerepe egyébként kulcsfontosságú a Pt-alkil komplex képződése szempontjából.



1. ábra. Kötésútvonalak a $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2(\text{sztirol})$ (a) és $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2(\text{sztirol})$ (b) komplexekben. A hidrid-fenil gyenge kölcsönhatáshoz tartozó kötésútvonalat piros szín jelzi.

Kérdés: 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^- „hasonlóságot” 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 számításmos eredmények egyértelmű spektrális igazolása.

Válasz: A röntgenabszorpciós spektroszkópia lenne erre alkalmas, melyet több esetben alkalmaztak átmenetifémek kötésviszonyainak tisztázására.^[1–3] Egy nemzetközi együttműködést megcélozva tervbe is vettük néhány triklorosztannát komplex $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{difoszfín})$, ezek palládium-analógjai, illetve a kétmagvú aniont tartalmazó $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4]$ ^[4] spektroszkópiai vizsgálatát EXAFS/XANES módszerekkel, azonban erre még ezidáig nem került sor.

Kérdés: A szerző a karbonilezési reakciókat reakciótípusonként/reaktánsoként 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 karbonilezési reakciókban való alkalmazási hatékonyságára vonatkozólag, hasonlóságaikra, különbözőségeikre, különös alkalmazási lehetőségeikre, melyeket a számítások eredményei sugallanak.

Válasz: A saját munkáknál az összehasonlítást inkább csak a diazokarbonilezésnél lehet megtenni, tekintve hogy a hidroformilezésnél csak a Pt/Sn-, az aminokarbonilezésnél pedig csak a Pd-tartalmú rendszerek szerepeltek dolgozatomban. Az általam vizsgált diazokarbonilező katalizátorok közül a króm- és kobalttartalmú rendszerek bizonyultak a legaktívabbnak, így a dominó reakciókban is elsősorban a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ szerepelt, mint katalizátor. A foszfinnal módosított katalizátorrendszerek közül talán elsősorban a polisztirolhoz rögzített trifenilfoszfint tartalmazó komplexeket emelném ki, melyek az újrafelhasználhatóság irányába tettek lépéseket. A gyökös krómtartalmú rendszerek vizsgálata során stabilis trimetilszilil-ketén-komplexet tudtunk előállítani. A $\text{Ni}(\text{CO})_4$ esetében csak számításos vizsgálatokat végeztünk; ott az eredmények kisebb katalitikus aktivitásra utaltak, összhangban a korai kísérleti tapasztalatokkal.^[5] A dolgozatban ez a rész nem szerepelt, de végeztünk számításokat foszfinsubstituált $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ komplexekre is ($\text{L}=\text{PPh}_3$, PPh_2Me , PPhMe_2), melyek még a homoleptikus komplexnél is kisebb aktivitást jeleztek előre.

Végezetül, szeretném még egyszer megköszönni Professzor úrnak a dolgozatomra adott bírálatát, a tudományos munkáinkra vonatkozó elismerő szavait, és az „MTA doktora” cím odaítélésének támogatását.

Pécs, 2020. augusztus 7.

Kégl Tamás
tudományos főmunkatárs

Hivatkozások

- [1] Desnoyer, A. N.; He, W.; Behyan, S.; Chiu, W.; Love, J. A.; Kennepohl, P. The Importance of Ligand-Induced Backdonation in the Stabilization of Square Planar d^{10} Nickel π -Complexes. *Chem.–Eur. J.* **2019**, *25*, 5259–5268.
- [2] Lee, K.; Blake, A. V.; Donahue, C. M.; Spielvogel, K. D.; Bellott, B. J.; Daly, S. R. Quantifying the Interdependence of Metal–Ligand Covalency and Bond Distance Using Ligand K-edge XAS. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12451–12455.
- [3] Boysen, R. B.; Szilagyi, R. K. Development of palladium L-edge X-ray absorption spectroscopy and its application for chloropalladium complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1047–1058.
- [4] Davies, A.; Wilkinson, G.; Young, J. Tin(II) chloride complexes of platinum metals. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1692–1692.
- [5] Rüchardt, C.; Schrauzer, G. N. Über die Carbonylierung von Carbenen und die katalytische Zersetzung von Diazoalkanen mit Nickelcarbonyl. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1840–1848.