

Válasz Veszprémi Tamás egyetemi tanár bírálatára

Köszönöm szépen Veszprémi Tamás professzor úrnak a dolgozatom átnézését, elismerő szavait, valamint gondolatébresztő kérdéseit, megjegyzéseit. Teljes mértékben elfogadom a dolgozat címével, a rövidítésjegyzékkel, valamint a helyesírással kapcsolatban tett kritikai észrevételeit. A jövőben törekszem ezen a téren is fejlődni, mivel jómagam is fontosnak érzem, hogy az angol nyelvű tudományos műveken kívül a kutatók az anyanyelvükön is színvonalas munkákat tegyenek le az asztalra. A rövidítésjegyzék egy meglehetősen önkényes válogatás eredménye: mivel az elméleti kémiával kapcsolatos rövidítéseket igyekeztem mindenütt kifejezni ott, ahol ezek első alkalommal felmerültek, a lista csak a ligandumokat tartalmazza.

A bírálatban feltett kérdésekre az alábbi válaszokat adom.

Kérdés: 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 funkcionálokat használja a későbbiekben és miért éppen azokat. Kérem tehát, hogy nyilatkozzon a funkcionálok kiválasztásának indokairól. Részletezze, milyen funkcionálokat tesztelt, és milyen eredmények alapján maradt végül az alkalmazott eljárásoknál.

Válasz: Sajnos nagyon félreérthetően fogalmaztam. A PBE/PBE csak az elektronszerkezeti számítások esetében általános (kivéve a Pd-komplexeket), a reakciómechanizmusok vizsgálatánál kísérleti adatok segítségével próbáltuk a megfelelő funkcionált kiválasztani, amennyiben ezek rendelkezésre álltak. Főleg a korábbi munkáknál támaszkodtam az irodalmi előzményekre. A kobalt-karbonilok számításánál így King és munkatársai,^[1] Aullón és Alvarez,^[2] valamint egy Barckholtz-Bursten munka alapján^[3] választottam ki a B3LYP és BP86 funkcionálokat. Előbbi a kobalt-karbonil-karbén komplexek fluxionális viselkedésének számításához választottam ki és a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ axiális-ekvatoriális intramolekuláris ligandumcseréjének ^{13}C NMR mérésekkel kapott aktiválási szabadentalpiájával való kitűnő egyezést^[4] követően alkalmaztam a munka további része során. A $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ CO-disszociációjával induló diazokarbonilezés mechanizmusának számításához viszont a kísérleti disszociációs energiára^[5] jobb egyezést adó BP86 funkcionál tűnt a jobb választásnak, mely egyébként (akárcsak a PBE-

PBE) funkcionál) igen jól reprodukálja a kísérleti CO-vegyértékrezgéseket. A platinakatalizált hidroformilezésnél a regio- és enantioszelektivitás volt az a támpont, ahol a B3LYP és a PBEPBE funkcionálokkal kapott becsléseket illeszteni lehetett a kísérleti tapasztalatokhoz. Nem tagadom, hogy – különösen a nagyobb méretű komplexeknél – fontos szempont volt a futásidő (az RI-közelítésnek köszönhető) redukálása is, mely az egzakt kicserélődést nem tartalmazó „tisztá” GGA funkcionálok esetében teljesül jobban. Ezen kívül, a hibrid funkcionálokra általában jellemző, hogy a kísérleti $\nu(\text{CO})$ értékeket sokkal rosszabbul reprodukálják, mint a HF kicserélődés nélküli funkcionálok.^[6,7]

Kérdés: 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 funkcionálokat. 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!

Válasz: Az eredeti publikációban (S7. közlemény) és a dolgozatban is az ONIOM szinten kapott eredményt közöltem (B3LYP funkcionál a belső rétegen és UFF erőter a külső rétegen), a tisztán B3LYP funkcionállal kapott érték csupán „elrettentő példaként” szerepelt, illusztrálván azt az esetet, amikor a trifenilfoszfin ligandumok által képezett gyenge kölcsönhatások hálózatát a B3LYP funkcionál (és még sok, diszperziókorrekciót nem tartalmazó funkcionál) nem képes megfelelő módon leírni. A DFT-funkcionáloktól való csekély függés csak az elektronszerkezeti számításokra vonatkozik. Ennek illusztrálására az 1. táblázat szolgál, ahol a dolgozatban szereplő $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{CO}_2)$ és *transz*- $[\text{PtH}(\text{PH}_3)_2(\text{SnCl}_3)]$ komplexek néhány Bader- és NOCV-analízissel kapott elektronszerkezeti paraméterét adom meg többféle funkcionállal számolva. (A korábbi munkáink során teszteltük még a BP86, BLYP, mPWPW91, PBE0 és mPW1PW91 funkcionálokat is.) A kötésekritikus pontban számított elektronsűrűség gyakorlatilag nem mutat funkcionálfüggést, míg a többi paraméternél is viszonylag kis eltéréseket

kapunk. A kölcsönhatási energiát a B3LYP funkcionál kissé alábecsüli, a Bader-paramétereket tekintve nem kaptam jelentős eltérést a többi funkcionálhoz képest.

1. táblázat. A delokalizációs index, a kötésekritikus pontban számított elektronsűrűség, a potenciális és kinetikus energiasűrűség hányadosa, az NOCV fragmensek (fémtartalmú fragmens és a CO_2 , illetve az SnCl_3^- , mint ligandum) közötti kölcsönhatási energia és az orbitálenergia domináns komponense különféle funkcionálokkal számolva

	PBEPBE	B3LYP	TPSS	M06
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{CO}_2)$				
$\delta(\text{Ni-C})$	0,619	0,623	0,623	0,610
$\rho_{\text{BCP}}(\text{Ni-C})$	0,113	0,114	0,113	0,113
$ V /G(\text{Ni-C})$	1,500	1,500	1,500	1,500
ΔE_{int}	-51,9	-48,8	-53,3	-50,9
ΔE_1	-77,7	-79,5	-76,1	-83,4
<i>transz</i> - $[\text{PtH}(\text{PH}_3)_2(\text{SnCl}_3)]$				
$\delta(\text{Pt-Sn})$	0,778	0,759	0,780	0,744
$\rho_{\text{BCP}}(\text{Pt-Sn})$	0,064	0,063	0,063	0,065
$ V /G(\text{Pt-Sn})$	1,588	1,543	1,543	1,529
ΔE_{int}	-122,0	-115,2	-122,9	-121,9
ΔE_1	-58,0	-55,0	-54,9	-56,3

Kérdés: 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- ζ 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.

Válasz: Itt félreérthetően fogalmaztam, ugyanis a „minden esetben tripla- ζ bázis” csak az elektronszerkezeti számításokra vonatkozott, a reakciómechanizmusoknál általában vegyes (fémen tripla- ζ , többi atomon dupla- ζ), ritkábban tisztán tripla- ζ (nikkelkatalizált diazokarbonilezésnél), vagy dupla- ζ (kobalt-karbonil-karbén komplexek fluxionalitásának vizsgálata) bázist alkalmaztam. Egyetértek Bírálom megjegyzésével, miszerint a DFT módszerek jóval kevésbé érzékenyek az alkalmazott bázisra, mint a WFT módszerek. Olyanra is találunk pél-

dát a pK_a számítások során (6. fejezet), amikor a dupla- ζ +diffúz bázis jobb eredményt adott, mint a tripla- ζ +diffúz báziskészletek.

Kérdés: 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.

Válasz: A 3. fejezetben a foszfinmentes kobalt-karbonil-karbén komplexeket taglaló rész sajnos valóban nem tartalmaz sem ábrát, sem táblázatot, így az egyes reakciók szabadentalpiagátjai kevésbé átláthatóak. A 2. táblázatban összefoglalom az ide vonatkozó értékeket.

2. táblázat. A kobalt-karbonil-karbén komplexek CO-csere reakcióinak szabadentalpiái (a közti termék telítetlen komplexekre nézve) és szabadentalpiagátjai (kcal/mol)

Komplex	ΔG	$\Delta G^\ddagger$
$\text{Co}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-CHCOOEt})$ (disszociatív mech.)	6,9	15,7
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CHCOOEt})_2$ (disszociatív mech.)	9,4	23,4
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CHCOOEt})$ (Co atomok közötti csere)	0	7,8
$\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CHCOOEt})_2$ (Co atomok közötti csere)	0	13,9
$\text{Co}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-CHCOOEt})$ (axiális-ekvatoriális terminális csere)	0	12,5
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CHCOOEt})_2$ (axiális-ekvatoriális terminális csere)	0	11,7

Kérdés: 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.

Válasz: Ha kissé szűkszavúan is és indirekt módon, de az indoklás szerepelt a dolgozatban (41. oldal): „A mechanizmus számításához több funkcionál közül a hibrid PBE0 funkcionálra esett a választásunk, az Ahlrichs-féle TZVP báziskészlettel kombinálva. Ezzel a modellel a nikkel-tetrakarbonil kötődisszociációs entalpiájára 24,9 kcal/mol-t kaptunk, mely kiváló egyezésnek számít a Lineberger és munkatársai által közölt kísérleti 25 ± 2 kcal/mol értékkel.”

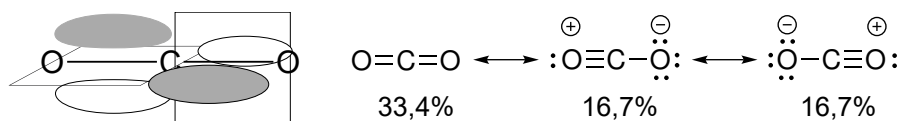
Kérdés: A CO_2 különböző koordinációs módjainak ismertetése során Sakaki nyomán megállapítja, hogy az $\eta^1\text{-C}$ koordinációs mód azért stabilisabb az $\eta^2\text{-(C,O)}$ koordinációnál, mert

utóbbinál “az oxigén d_{π} -pályája ellentétes fázisban van”. Kissé zavarban vagyok. Véleményem szerint, ha a szerves kémia pálya-fogalmával értelmezzük 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 kvantumkémiailag 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!

Válasz: Itt sajnálatos és különösen zavaró elgépelés történt. Az oxigénnek a π^* pályában részt vevő p -pályájáról volt szó, mely a kobalt d_{z^2} pályájával van ellentétes fázisban.

Kérdés: Mint ahogy nem értem az 54. oldalon levő megállapítást sem, mely szerint “a kumulált ábrázolásmóddal szöges ellentétben, a CO_2 $D_{\infty h}$ szimmetriát követ, azaz hengerszimmetrikus.” 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 π -kötés megjelenésében?

Válasz: „Kumulált ábrázolásmód” helyett helyesebb lett volna kumulált kettőskötéseket tartalmazó vegyületekre jellemző ábrázolásmódot írnom. Az ellentmondást arra értettem, hogy a szén-dioxid „tankönyvi” ábrázolása megegyezik az 1. ábrán bal oldalt látható ábrázolással, melyben a szénatom a két oxigénnel egy-egy, egymásra merőlegesen orientált π -kötésben van. A fontosabb, NRT számításokkal kapott, rezonancia-szerkezetek közül ez a szerkezet azonos valószínűséggel szerepel, mint a hármaskötést tartalmazó határszerkezetek. Az $\varepsilon = 0$ kötésellipticitással viszont csak az utóbbiak vannak összhangban.



1. ábra. A CO_2 NRT számításokkal kapott fontosabb (10%-nál nagyobb súllyal szereplő) rezonancia szerkezetei.

Kérdés: 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.

Válasz: A 270-es hivatkozás (*RSC Adv.* közlemény) egy összefoglaló munka, amit azért nem szerepeltettem a disszertációhoz kapcsolódó közlemények között, mert az abban idézett (platinakatalizált hidroformilezésről szóló munkák) külön-külön a saját kapcsolódó közleményekkel szerepelnek a dolgozatban. A ródiumpatalizált hidroformilezéssel kapcsolatos eredményeim (277-281. közlemények) pedig terjedelmi okokból nem fértek már bele a dolgozatba.

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

Válasz: A dolgozat írásakor úgy tűnt nekem, hogy talán átláthatóbb a hidroformilezéses rész kettébontva, mivel a szubsztituenshatással foglalkozó fejezet egy része, mely az acetoxi-csoport Hammett-konstansának meghatározásával foglalkozik, kicsit már távol áll magától a hidroformilezéstől. Azonban így utólag visszatekintve, tényleg talán szerencsésebb lett volna ezeket a fejezeteket összevonni.

Kérdés: 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.

Válasz: A 2.4. fejezetben ugyan felsoroltam az alkalmazott programcsomagokat, azonban valóban meg kellett volna említenem a 8. fejezetben is, hogy a számítások ott az Orca 3.0.3 programmal készültek.

Kérdés: 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.

Válasz: Így igaz, a 8.3. táblázatban a vastag betűs számok valóban a kísérletihez legjobban illeszkedő értékeket jelölik. Ezt sajnos elmulasztottam részletezni a táblázathoz tartozó magyarázó szövegnél, csakúgy mint a 8.1-8.2. táblázatokra történő hivatkozást a szövegben.

Kérdés: A 9. fejezet P-donor ligandumok szerepével, sztérikus és elektronikus hatásaival foglalkozik. Tanulmányozza különböző karbonilkomplexekben a karbonil-csoport $\nu(\text{CO})$

vegyértékrezgését és korrelációba állítja különböző molekuláris paraméterekkel, a kötési energiával, a Wiberg-indexszel, a delokalizációs indexszel, valamint a kötéskritikus pontban számított elektronsűrűséggel. Ezek a korrelációk logikusak, bár eléggé triviálisak. Noha nem említi, de nyilvánvalóan harmonikus rezgésekkel számol, melyek a 2000 cm^{-1} körüli tartományokban általában stabilan és megbízhatóan hozhatók kapcsolatba a sztérikus és elektronikus effektusokkal.

Válasz: Valóban, csak a harmonikus rezgésekkel foglalkoztam, ezért is volt lényeges azon funkcionálok kiválasztása, amelyek jól reprodukálják a $\text{Ni(CO)}_3\text{L}$ komplexek CO vegyértékrezgéseit. (Itt a B97-D3 funkcionál bizonyult a legjobbnak, de közel olyan jó eredményt adtak a BP86, PBEPBE, M06L és TPSS funkcionálok is.) A korrelációk a $\nu(\text{CO})$ és a kvantumkémiiai paraméterek között valóban triviálisnak tűntek, azonban ezek közül csak a delokalizációs index, az orbitálenergia σ -donor komponenséhez tartozó energia, valamint a szintén ahhoz tartozó Hirshfeld-töltés adott $r^2 > 0.9$ korrelációt.

Végezetül még egyszer szeretném megköszönni Veszprémi Tamás professzor úrnak értékes és alapos bírálatát, valamint támogatását az „MTA doktora” cím odaítélését illetően. Remélem, hogy a felvetődő kérdéseket sikerült elfogadható módon megválaszolni.

Pécs, 2020. augusztus 8.

Kégl Tamás
tudományos főmunkatárs

Hivatkozások

- [1] Kenny, J. P.; King, R. B.; Schaefer, H. F. Cobalt-Cobalt Multiple Bonds in Homoleptic Carbonyls? $\text{Co}_2(\text{CO})_x$ ($x = 5-8$) Structures, Energetics, and Vibrational Spectra. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 900–911.
- [2] Aullón, G.; Alvarez, S. The $[\text{M}_2(\text{CO})_8]$ complexes of the cobalt group. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 3031–3038.

- [3] Barckholtz, T. A.; Bursten, B. E. Density functional calculations of dinuclear organometallic carbonyl complexes. Part I: metal-metal and metal-CO bond energies. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 212–220.
- [4] Hanson, B. E.; Sullivan, M. J.; Davis, R. J. Direct evidence for bridge-terminal carbonyl exchange in solid dicobalt octacarbonyl by variable-temperature magic angle spinning ^{13}C NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 251–253.
- [5] Baev, A. Thermochemistry of Metal Carbonyls of the Iron and Cobalt Sub-Group. *Russ. J. Phys. Chem.* **1980**, *54*, 1–7.
- [6] Feng, X.; Gu, J.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F. Homoleptic Carbonyls of the Second-Row Transition Metals: Evaluation of Hartree- Fock and Density Functional Theory Methods. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1580–1587.
- [7] Zhang, Z.; Li, Q.-s.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer III, H. F. Stabilization of Binuclear Chromium Carbonyls by Substitution of Thiocarbonyl Groups for Carbonyl Groups: Nearly Linear Structures for $\text{Cr}_2(\text{CS})_2(\text{CO})_9$. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 486–497.