

## Vélemény Dr. Kathó Ágnes „Átmenetifémek vízoldható fémorganikus komplexei és katalitikus alkalmazásai” című MTA Doktori értekezéséről

Dr. Kathó Ágnes MTA Doktori értekezése 117 oldalon, 51 séma, 20 ábra és számos táblázat segítségével mutatja be a kiválasztott publikációk legfontosabb eredményeit. Az irodalmi előzményekben 194 hivatkozás segítségével vezeti be az olvasót. A dolgozat érdemi része három fejezetre tagolódik, így logikusan mutatja be a (i) ligandumként használt pta és szulfonált trifenilfoszfinok kémiai sajátosságait, szerkezetét és reakciót, (ii) a később katalizátorként alkalmazott komplexek előállítását, szerkezetét, és kémiai sajátosságait, végül (iii) a komplexek katalitikus tulajdonságait vizes közegben ill. vizes-szerves kétfázisú rendszerekben. A dolgozat szépen szerkesztett, 70-nél is több ábra/séma teszi érthetővé az egyébként szükségszerűen tömör szöveget. Az értekezés terjedelméhez képest elenyésző számú gépelési hibát/pontatlan fogalmazást találtam a szövegben:

(9. oldal „tifenil”, 20. oldal „krisztallográfia”, 46. oldal „a két foszfin meridionális síkban, egymáshoz képest *transz*-helyzetben van”, 53. oldal „a *cisz, cisz, transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]-re jellemző <sup>31</sup>P NMR-jel eltolódik az oldat pH-jának növelésekor (*protonálódás hatására?*), 57. oldal (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, 83. oldali táblázat „194,0 %-os konverzió”), melyek egyike sem zavarta a megértést. A bírálót egyedül egy ábra/séma számozási hiba hozta átmeneti zavarba, ui. a 97. oldalon hivatkozott 9. ábra nem utal „külsőszférás kapcsolódásra”.

Ezzel együtt, a dolgozat minden lehetséges formai szempontból megfelel az elvárásoknak (még a papír minősége is olyan, hogy élvezet volt lapozni).

Dr. Kathó Ágnes MTA Doktori értekezésének témaválasztása, és így munkásságának fő irányvonala, több szempontból is elismerésre méltó. Eredményei nem csak néhány ipari katalitikus folyamat „zöldebbé” tételéhez, hanem a jövő energiamix-ében minden bizonnyal jelentős szerepet kapó dihidrogén tárolási problémáinak megoldásához is hozzájárulhatnak.

A dolgozat 26 elismert, nemzetközi folyóiratokban megjelent közlemény eredményeit foglalja össze, melyek mindegyike (megjelenésekor) nagy nemzetközi figyelemre tarthatott számot (sajnos IF és idézettségi adatok külön ezekről a cikkekről nem állnak rendelkezésemre). Bár bevallom nem olvastam végig mind a 26 közleményt, annyit bizonyosan megállapíthatok, hogy a disszertáció hitelesen sorolja fel az eredeti publikációkban közölt eredményeket, adatokat.

A tézisfüzetben megadott 22 tézispont mindegyikét új tudományos eredménynek fogadom el (ugyan az alább felsorolt kérdések némelyike érinti a tézispontokat, azokat érdemben nem befolyásolja). Dr. Kathó Ágnesnek a disszertációban összefoglalt

eredményeiből külön kiemelésre méltónak ítélem (talán kicsit szubjektív módon): a Ru(II)/Rh(III) vízdoldható pta komplexeinek bevezetését a homogén katalízisbe, valamint a nitrilek hidratálásával, a  $\text{HCO}_3^-$  hidrogénezésével, az oxo-vegyületek redukciójával kapcsolatos, vízdoldható katalizátorok felhasználásához köthető eredményeket.

A disszertáció olvasásakor (hiszen feladatomból volt) több kérdés is megfogalmazódott bennem, melyeket az alábbiakban sorolok fel:

1. A 34. oldalon említi a szerző, hogy „a jelek intenzitása alapján a foszfinok 8,5 %-a van foszfbetainként van jelen, és ugyanilyen mértékben képződik az aktívabb két foszfin tartalmazó Rh-komlex”. *Ez vajon egyensúlyi adat? A folyamatot leíró 19. séma nem utal egyensúlyi folyamatra, így elvileg elképzelhető, hogy idővel 100 %-ban az aktívabb komplex képződik?*
2. Az 53. oldalon olvasható, hogy „a *cisz,cisz,transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$  jele mellett a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -é is feltűnik, de a három pta-t tartalmazó komplex képződése nem észlelhető.” *Lépcsőzetes komplexképződés során egy köztes összetételű komplex képződésének elmaradása ugyan nem példa nélküli, de mindig meglepő, és a legtöbb esetben valamilyen (elektron)szerkezeti okra vezethető vissza. Ebben az esetben mi eredményezheti ezt?*
3. A 17. séma/ii folyamatában (58. oldal) képződő vegyület kapcsán a szerző megjegyzi, hogy „nem csak kovalens, de ionos kötással is kialakíthatunk hídligandumokat (azaz kétmagvú Ru-komplexeiket). Ez érdekes felvetés, de én csak akkor nevezném az ilyen kapcsolatokat hídligandumnak, ha a kétmagvú adduktum feloldva is egyben marad. Igazolható ez pl. vezetőképességi (vagy egyéb) mérésekkel?
4. A 64. oldalon az olvasható, hogy az acetónitril hidratálódását a vizsgált komplexek egyike sem katalizálja (a 2-piridinkarbonitril is csak kis mértékben alakul át), ami a szubsztrát és a Ru-ion közötti erős koordinációs kölcsönhatással magyarázható. *Meglepő ugyanakkor, hogy az acetónitrilhez igen hasonló propionitril 85-95 %-os konverzióval átalakítható. Ez a tapasztalat mivel magyarázható?*
5. Bár a későbbi fejezetek egyértelműbbek ebből a szempontból, a 4.3.1 Nitrilek hidratálása részben a legaktívabbnak talált komplexek nincsenek azonosítva a szövegben (és az eredeti közleményekben sem). *Bár ez nyilvánvalóan nem véletlen, a *cisz,cisz,transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Bn})_2] + (\text{pta-Bn})\text{Cl}$  valamint az analóg  $[\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}]\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn}) + 2(\text{pta-Bn})\text{Cl}$  reakcióban nem képződhet túl sokféle termék. Így mégis rákérdezek, hogy milyen összetételű komplexhez (esetleg a  $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$  feleslegének milyen tulajdonságához) rendelhető az alap komplexekénél látványosan nagyobb konverzió?*

6. A 67. oldalon a szerző megjegyzi, hogy „a félig telített termékre vonatkozó jelentős szelektivitás magyarázata az lehet, hogy a *transz*-hex-2-énsav átoldódik a szerves fázisba, és ott átmeneti védelmet talál a további hidrogénezéssel szemben mindaddig, amíg a sokkal reaktívabb szorbinsav el nem reagál”. *Valóban ekkora eltérés van a szorbinsav és a transz-hex-2-énsav lipofilitásában?*

7. A 74-75. oldalon a szerző a  $[\text{CpRuCl}(\text{pta-Me})_2](\text{OTf})_2$  komplex által katalizált (redox) izomerizáció konverziójának szokatlan pH-függését értelmezi, ami szűk pH-tartományban (pH 4-5 között) mutat maximumot. A magyarázat a viszonylag nagy koncentrációban jelenlévő foszfát puffert jelöli meg okként, a pH 5 feletti konverzió csökkenést az oldatban megjelenő  $\text{HPO}_4^{2-}$  és a katalizátor kölcsönhatásához rendeli. *Bár pH 6-nál a  $\text{HPO}_4^{2-}$  mennyisége valóban összemérhető a katalizátor koncentrációjával, pH ~ 5.1-nél annál jóval kisebb, a konverzió mégis közel azonos (alacsony érték) ezen a két pH-n. Ugyanakkor fenti magyarázat nem értelmezi a pH 4,0-4,5 között tapasztalt növekedését a konverziónak (ami nem párhuzamos a  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  koncentrációjának növekedésével). Tudom, bírálóként jóval könnyebb helyzetben vagyok, mégis megkérdezem: nem lehetséges, hogy a fentieknél összetettebb okra vezethető vissza a 11.a ábrán látható maximum görbe?*

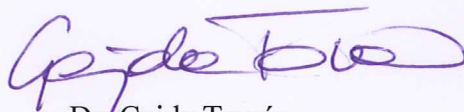
8. A 80. oldalon olvasható, hogy „A nehézvízben oldott  $\text{NaHCO}_3$  hidrogénezésekor csak a  $[\{\text{Ru}(\text{mtppms-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  jelenlétében keletkezik  $\text{DCO}_2^-$ , a Ru-nitrozil katalizátorokkal kivitelezett redukcióban azonban csak  $\text{HCO}_2^-$  detektálható (azaz ekkor nem játszódik le katalitikus D/H csere).” *A vonatkozó irodalmat nem ismerve, bennem felmerült a kérdés, hogy csak katalitikus D/H csere lehetséges-e, vagy esetleg megtörténhet egy a hidrid komplex és az oldószer  $\text{D}_2\text{O}$  között lejátszódó (nem katalitikus) D/H csere is (ami a Ru-nitrozil komplexeknél valamiért jóval lassabb)?*

9. A 83-84. oldalon (4.3.5 fejezet) a szerző összehasonlítja az L-alanin és L-prolin  $[\{\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{Ru}(\text{aa})\}_3]$  típusú komplexeinek katalitikus hatását szubsztituált aceto-, illetve propiofenonok redukciójára. A tapasztalat az volt, hogy az enantioszelektivitás jóval kedvezőbb, ha a merevebb szerkezetű aminosav (L-prolin) komplexét alkalmazzák katalizátorként. Viszont a szövegből nem derül ki, hogy a merevebb szerkezet miért kedvezőbb, és az oldatban kialakuló lehetséges diasztereomerek említését is hiányoltam, ezért tüzetesebben átnéztem a K9 és K10 közleményeket is. Természetesen K9 részletesen tárgyalja a komplexek diasztereomerjeit több oldószerben is (meglepő módon izopropil alkoholban vagy  $\text{iPrOH-H}_2\text{O}$  elegyben nem). A cikk megállapítja, hogy vízben L-alanin esetén a fémion körüli két lehetséges konfiguráció ( $R_M$  és  $S_M$ ) közel 1:1 arányban van jelen, viszont L-prolinnál az

*egyik 7/3-os feleslegben van, valamint, hogy az aktív hidrid-komplex feltehetően diasztereizomer-szelektíven képződik. Ezek alapján két kérdés merült fel bennem. Van-e valamilyen információ az iPrOH-H<sub>2</sub>O elegyben 83 °C-on kialakuló diasztereomerek arányáról? Lehetséges-e, hogy a prolin gyűrűjének nagyobb térkitöltése és rigiditása mellett a komplexeiben kialakuló, az 1:1-től eltérő diasztereomer arálynak is köze van a sztereoszelektivitáshoz?*

Ugyanakkor fenti kérdések megfogalmazódása nem befolyásolta az értekezésről kialakított pozitív véleményem. Az abban felsorolt eredmények alapján Dr. Kathó Ágnes MTA Doktori értekezésének nyilvános vitára bocsájtását, sikeres védelem esetén az MTA Doktora cím odaítélését messzemenően támogatom.

Szeged, 2020.05.04



Dr. Gajda Tamás

egyetemi tanár, az MTA Doktora

Hivatalos bírálói nyilatkozat

KATHÓ ÁGNES

Átmenetifémek vízzoldható fémorganikus komplexei és katalitikus alkalmazásai

című doktori munkájáról.

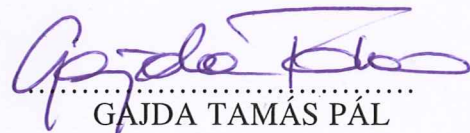
A doktori munka tudományos eredményeit elegendőnek tartom az MTA doktora cím megszerzéséhez, a nyilvános védés kitűzését javaslom:

igen

nem

Dátum:

Szeged 2020.05.04

  
GAJDA TAMÁS PÁL