

Opponensi vélemény
Kuikné Ungvári Neszta „Diazovegyületek katalitikus karbonilezése. Szintézis és kinetika”
című doktori (PhD) értekezéséről

A homogénkatalitikus karbonilezés már mintegy ötven éve áll az elméleti és gyakorlati koordinációs kémiai kutatások élvonalában. Az e területen folytatott munkálatok eredményességét számos ipari eljárás kidolgozása, valamint az elméleti kémiai ismeretek jelentős bővülése jelzi. Kuikné Ungvári Neszta munkája ehhez a világszerte igen intenzíven kutatott területhez kapcsolódik azzal a célkitűzéssel, hogy a diazovegyületek karbonilezésének mechanizmusát felderítse, de ugyanakkor azzal a nem titkolt szándékkal is, hogy a preparatív módszerek arzenálját gyakorlatilag hasznos eljárással bővítse.

A disszertáció bevezető részében a jelölt egy terjedelmében arányos, szerkesztésében jól követhető irodalmi fejezetben foglalja össze a témájához kapcsolódó korábbi kutatások eredményeit. Részletesen foglalkozik a diazo-alkánok szén-monoxid jelenlétében lezajló katalitikus átalakulásaival. Ezeket a reakciókat az átmenetifémek csoportjai szerint foglalja össze, ami elősegíti, hogy a homogén katalízis iránt érdeklődő olvasó az e területen elért eredményeket összekapcsolja a szakterület más vonatkozású ismeretanyagával. Az irodalmi előzmények bemutatása során a jelölt különös gondot fordít a munkáját közvetlenül érintő kobaltkatalizált reakciók ismertetésére. Megállapítható, hogy a jelölt részletesen ismeri a kutatása előzményének tekinthető irodalmi forrásokat, és birtokában van annak a készségnek, mely ezen ismerethalmaz rendszerezéséhez és bemutatásához szükséges.

Kísérleti munkája során Kuikné Ungvári Neszta a diazo-metán, a trimetilszilil-diazo-metán és az etil-diazo-acetát katalitikus karbonilezését tanulmányozta. Katalizátorként oktakarbonil-dikobaltot, valamint ennek trifenil-foszfán és etoxikarbonil-karbén-ligandummal helyettesített származékait alkalmazta. A diazo-metán $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ jelenlétében lezajló karbonilezésének vizsgálata kapcsán kimutatta, hogy az átalakulásban ciklopropanon és ciklobutanon keletkezik stabilis termékként, és ezek megjelenését a reaktív ketén intermedierre vezette vissza. Trimetilszilil-diazo-metán karbonilezésekor a trimetilszilil-ketén közel kvantitatív képződését állapította meg, és azonosította a melléktermékként előálló ciklopropanon- és ciklobutanon származékokat is. A trimetilszilil-ketén képződésére kinetikai egyenletet vezetett le, és megalapozott javaslatot tett a reakció mechanizmusára is.

További munkája során tanulmányozta az etil-diazo-acetát, EDA, dietil-malonáttá történő karbonilezésének kinetikáját oktakarbonil-dikobalt, valamint etoxikarbonil-karbén ligandumot hordozó dikobaltkomplexek jelenlétében. Meghatározta, hogy az EDA/CO arány

hogyan befolyásolja az egymással egyensúlyban levő kobaltkomplexek mennyiségi arányait. Részletesen vizsgálta azoknak a részlépéseknek a kinetikáját, melyek szerepet játszhatnak az etil-diazo-acetát karbonilezésében, és eredményei alapján olyan racionális mechanizmuselképzelést vázolt fel, melyben két, egymással kapcsolatban álló katalitikus ciklus létezik egyidejűleg. Elemezte, hogy a reakcióparaméterek hogyan befolyásolják e két katalitikus ciklus hatékonyságát.

A trifenil-foszfánnal módosított kobaltkomplexek katalizátorként való alkalmazása során kimutatta, hogy ezek aktívabbak a nem módosított kobaltkomplexeknél. Az előállított foszfánkomplexek közül legbehatóbban a $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ képletű ionos vegyületet tanulmányozta, melyben diszproporció révén a kobalt a kationos és az anionos résznek is központi elemét képezi. E komplex ^{13}CO -dal mutatott cserereakciójának IR-spektroszkópiai vizsgálata alapján arra következtetett, hogy csak a tetrakarbonil-kobaltát anion labilis eléggé ahhoz, hogy a katalitikus ciklusban részt vegyen. Az etil-diazo-acetát és e komplex sztöchiometrikus reakciójában tapasztalt IR-spektrális változásokat szabad diketén, és vegyes karbonilkomplex/karbénkomplex kialakulásával magyarázta.

A kísérleti eredmények leírását és értelmezését egy 15 oldal terjedelmű metodikai fejezet egészíti ki, melyben a jelölt részletekbe menően ismerteti az alapanyagok előállításánál követett recepteket, a szintetizált vegyületek egyértelmű azonosítására alkalmas spektroszkópiai és egyéb jellemzőket, valamint a karbonilezési és ligandumcserereakciók körülményeit. A leírtak messzemenően elegendőek ahhoz, hogy az olvasó kellőképpen tájékozódhasson az értekezésben bemutatott munka kísérleti háttéréről.

Kritikai észrevételek és kérdések:

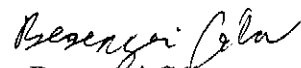
1. Bár az értekezés igen igényes kiállítású, meg kell jegyeznem, hogy egyes kémiai kifejezések és jelek írásmódja pontatlan (kettős kötés, hármas kötés, volfrám (16. old.), móltört (49. old.), sebességmeghatározó (54. old.)). A diazoalkánok képletét a jelölt különféleképpen adja meg az értekezésben. Ezek közül azt a számos helyen előforduló változatot, mely a vegyértékeket is mutatja ($\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}=\text{N}$), nem tartom kifogástalannak, mivel ez egy töltések feltüntetése nélküli határszerkezet, és két- illetve négyvegyértékű nitrogén jelenlétét sugallja. Ugyancsak nem világos, hogy mi értendő az „*n*-donor molekula” kifejezés alatt (17. old.).
2. A karbénkomplexek esetében a fém-ligandum kötés kettős kötés jellegű, ami az értekezésben tárgyalt kétmagvú komplexek esetében általában nem áll fenn. Nem helyesebb a diazovegyületekből képződő dikobaltkomplexeket alkilénkomplexeknek nevezni?

3. A 2.4.1. fejezetben a jelölt a $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ és az etil-diazo-acetát reakciójának kinetikai vizsgálatát ismerteti. Mennyiben hoztak e kísérletek újat a korábbi, heptánban elvégzett vizsgálatokhoz képest?
4. Nem világos a jelölt álláspontja az **M** komplex IR-spektrumának értelmezésekor (78-79. old.), amennyiben az 1818 cm^{-1} -nél megfigyelhető gyenge jelet hídhelyzetű szén-monoxidnak tulajdonítja, bár ilyen az elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálattal nem mutatott ki. A $2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ között jelentkező kis intenzitású sávok bizonyos aromás C-H rezgések kombinációs sávjai és felhangjai is lehetnek. Felmerült-e és kizárható-e ez az értelmezés?
5. Milyen mechanizmus szerint képzelhető el a $(\text{CHC}(\text{O})\text{OEt})$ ligandumot tartalmazó kétmagvú (**1**) és a mononukleáris (**5**, **8**) komplexekből a ketén intermedier kialakulása? Mi lehet a magyarázata a **4** komplex katalitikus inaktivitásának?
6. Véleménye szerint miért nem figyelhető meg CO-beékelődés a 2.13 ábrán mutatott komplex esetében (82. old.)? Lehet az inzerció elmaradásában szerepe a metilén-csoport-hoz kapcsolódó etoxi-karbonil-csoportnak?
7. Az **5** komplex és az etil-diazo-acetát reakciója során rögzített IR-spektrumok alapján a jelölt feltételezi, hogy a megfigyelt spektrális változások a kiindulási komplex anionos részében bekövetkező $\text{CO} \rightarrow \text{CHC}(\text{O})\text{OEt}$ helyettesítéssel értelmezhetők. Mivel a csere során mind a CO-ligandumok, mind a belépő karbénligandumok száma 0 és 4 között változik, hogyan magyarázható, hogy a nyilvánvalóan bekövetkező sztérikus és elektronszerkezeti változásokat az IR-spektrumok nem tükrözik, azaz a különféle összetételű komplex anionoktól származó rezgések ugyanazon a két helyen (1889 és 1637 cm^{-1}) figyelhetők meg valamennyi komplex esetében? A feltételezett anionok kimutatására feltehetően alkalmas lett volna, és független kísérleti bizonyítékot szolgáltatott volna egy negatív ion módban felvett tömegspektrum.

A felvetett észrevételek ellenére is megállapítható, hogy Kuikné Ungvári Neszta egy igen gondosan megtervezett és kivitelezett kutatómunka eredményeit foglalta össze értekezésében. A disszertáció felépítése logikus, a kifejtett gondolatmenet jól követhető. A homogénkatalitikus reakciók körének bővítése, mechanizmusuk feltárása a koordinációs kémiát művelő kutatók el nem évülő feladata, és a jelen munka méltó folytatása az e kutatóműhelyből korábban kikerült ilyen irányú értekezéseknek. A kutatás során felmerülő kérdésekre a jelölt korszerű vizsgálati eszközökre és módszerekre támaszkodva keresett

választ, és a kapott kísérleti eredményeket magas színvonalon és körültekintően értékelte ki.
Az értekezést elfogadásra ajánlom, a PhD fokozat odaítélését messzemenően támogatom.

Budapest, 2011. február 7.


Besenyei Gábor
az MTA doktora