



Dr. Fábíán István
egyetemi tanár

Bírálat

**Dr. Horváth Attila: Kén- és halogéntartalmú oxoanionok összetett
redoxireakcióinak kinetikája és mechanizmusa**

című MTA Doktori értekezéséről

Dr. Horváth Attila 157 oldalban foglalta össze az elmúlt 15 évben végzett kutatásainak eredményeit, melyek alapján 24 nemzetközi szakmai folyóiratban megjelent közlemény készült. Az értekezés fejezetei jól strukturáltak, kiváló áttekintést adnak a munka céljairól, az alkalmazott kísérleti és kiértékelési eljárásokról és az eredmények alapján levonható következtetésekről. A dolgozatot egy viszonylag hosszabb lélegzetű összefoglalás, valamint egy 257 tételből álló hivatkozásjegyzék zárja.

Az értekezés alapvető értéke, hogy felhívja az összetett reakciórendszerek hagyományos (egyszerűsítéseket alkalmazó) kinetikai megközelítésen alapuló értelmezésében rejlő buktatókra a figyelmet. Horváth Attila célként tűzte ki olyan kinetikai modellek felállítását, melyeket a koncentrációtérben minél szélesebb tartományban nyert kísérleti adatok együttes illesztésével kapott eredmények támasztanak alá. Törekedett arra, hogy elkerülje a rendszerek indokolatlanul sok reakciólépéssel történő leírását. Kritikusan elemezte és használta fel a korábbi irodalmi eredményeket, alkalmasan megválasztott stratégia mentén szűkítette a kinetikai modelleket és az illesztéssel kapott eredményeket a kinetikai csatolásokat is figyelembe véve értelmezte. Bár ez a megközelítés nem új, nemzetközi összevetésben is csak nagyon kevesen vállalkoznak arra, hogy ilyen alapossággal írják le a reakciórendszerek kinetikai sajátosságait. Horváth Attila munkássága alapján számos összetett reakció kémiai hátterének mélyebb megértésére nyílik lehetőség.

A nehéz téma ellenére az értekezés stílusa jó, helyenként kifejezetten könnyed. Mindössze a következő néhány megjegyzést teszem a formai elemekkel kapcsolatban.

1. Napjainkban a magyar szakmai nyelv egyre inkább egyszerűsödik, így az ionok nevéből lekopóban van az „-ion” végződés. A szerző általában törekszik az ionok helyes megnevezésére, talán ezért is szembeötlő, amikor egy oldalon belül kétféle gyakorlatot követ, pl. jodát és jodátion (8. oldal), illetve feltűnő, hogy az egyes reakciórendszerek megnevezésénél a reaktáns ionok rövidített nevét használja.
2. A 11. oldalon a „... heted akkora térfogatra töményítettük be” kifejezés helyett hétszeresére töményítettük szerencsésebb lett volna.
3. A 12. oldalon a 2.2. fejezet negyedik mondatában felesleges szóismétlés van.
4. A 13. oldalon az Értékelési módszerek fejezet második mondatában nem jó az alany és állítmány egyeztetése.

5. Nem a k_{R3} , hanem a k_{R4} sebességi együtthatóra van alsó és felső határérték megadva a 4.3. táblázatban (29. oldal).
6. A 4.3. fejezet második mondatában a „noha” értelemzavaró.
7. Néhány esetben nagyobb gondot kellett volna fordítani a megadott adatok szerkesztésére. Például a 4.10. táblázatban a szubsztrátum koncentrációját minden esetben azonos számú értékes jeggyel kellett volna megadni, illetve feltehetően az abszorbanciát nem 0,0001 pontossággal határozták meg.
8. Az értekezésben minden rendszer esetében számos kinetikai görbe együttes illesztésével bizonyították a feltételezett modellek helyességét. Számomra nem teljesen világos, hogy mi a rendező elv, amikor egyes rendszerekre nincsenek, másokra meg táblázatosan vannak megadva az alkalmazott koncentrációtartományok (pl. 4.12., 4.15. táblázatok).
9. Az értekezés számos ábrát tartalmaz. Ezek minősége általában elfogadható vagy kifejezetten jó. Azonban több esetben az ábrában elhelyezett keretes betétek csak nehezen olvashatók; a 4.18. ábrán egyidejűleg túl sok koncentrációfüggés van bemutatva ezért az ábra nehezen követhető; a 4.28. ábra nagyon halvány; esetenként a színek nehezen láthatók vagy különböztethetők meg (pl. 4.53. ábra).

Az értekezéssel kapcsolatos tartalmi megjegyzéseim és kérdéseim a fejezetek sorrendjében a következők.

1. A bevezetés néhány irodalmi példán keresztül jól mutatja be a reakciókinetikai kutatásokkal kapcsolatos tipikus problémákat és a dolgozatban alkalmazott kinetikai modellalkotás előnyeit. A célok megfogalmazása világos. Ugyanakkor az irodalmi összefoglaló féloldalasra sikeredett. A politionationok reakcióinak összefoglalását követően az órareakciók irodalmának áttekintésében már csak a jód vegyületeivel kapcsolatos reakciórendszerek kaptak helyet. Az oxiklór vegyületek kémiájával kapcsolatos korábbi irodalom általános áttekintése pedig teljességgel kimaradt, holott több tanulmányozott reakciórendszerben ezen vegyületek reakciójáról van szó.
2. A Kísérleti részben található néhány általános megfogalmazás, ami pontosítandó lett volna: pl. mi a reakcióidő ($t_{reak. idő}$) definíciója, mit jelent a kinetikai görbék kellő pontosságú leírása és pontosan mit jelent a négyzetösszeg függvény szignifikáns növekedése?
3. Egy lábjegyzetben külön kiemelésre kerül, hogy a *stopped-flow* készülékben nincs folyamatos kevertetés. Okozott-e ez bármiféle speciális problémát a tanulmányozott rendszerekben?
4. A fényelnyelő részecskék számát mátrixrang analízissel határozták meg. Mennyire volt egyértelmű az így kapott eredmény?
5. Feltételezem, hogy a tetrationsavnak és a tiokénsavnak a pK-ja és nem a savi disszociációs állandója volt kisebb a vizsgált pH tartományhoz képest (17. oldal).
6. A tetrationation – tioszulfátion rendszerben kénkiválás miatt nem volt lehetőség kinetikai adatokat gyűjteni savas pH-n. Számomra nem világos, hogy mi a jelentősége azoknak a számításoknak, amik azt mutatják be, hogy mi történne ha a tioszulfátion bomlása nem játszódna le, amikor egyértelmű kísérleti adat van rá, hogy ez a folyamat nem kerülhető el.
7. Több reakciórendszerben is határsztöchiometriák kerülnek megadásra, amelyeket a bemutatott feltételezések alapján el lehet fogadni, ugyanakkor sokkal meggyőzőbb lenne, ha további kísérletekkel is alátámasztották volna őket. Néhány példa: a tetrationation – szulfition rendszerben a képződő kénhidrogén elvileg kimutatható lenne; az oxiklór

- vegyületek reakcióiban képződő ClO_3^- elvileg nem csak kimutatható, hanem alkalmas analitikai módszerrel meghatározható lenne; ugyanez vonatkozik a Cl^- meghatározására, és a szulfátion meghatározására is. Ez utóbbit terméket a tetratation – klór-dioxid rendszerben meghatározták, viszont a többi reakcióban nem (persze lehet csak a dolgozatban nincs utalás rá).
8. A tetratation – klór-dioxid, a tritition – klór-dioxid és a pentatation – klór-dioxid reakciórendszerekben kísérletesen egyértelműen bizonyították a kloridion kinetikai szerepét. A formálkinetikai leírásnál túl van-e arra vonatkozó elképzelés, hogy a Cl^- milyen módon lép kölcsönhatásba a reaktánsokkal és/vagy köztermékekkel?
 9. A tetratation – kloritron reakcióra kapott k_{II} – sebességi együttható hibája nagyobb, mint az értéke (52. oldal). Amennyiben nem sajtóhibáról van szó, mindenképpen indokolni kellene, hogy ez a reakció egyáltalán miért szerepel a modellben. Ilyen nagy illesztési hiba ugyanis vagy arra utal, hogy a sebességi állandó teljes mértékben korrelál egy másik paraméterrel, vagy arra, hogy az adott reakciónak nincs jelentősége.
 10. Nem tartom szerencsésnek a köztermékek rövid élettartamát sebességi együtthatókkal kapcsolatba hozni. Valójában nem a sebességi együtthatók értéke, hanem a megfelelő reakciók sebessége az érdekes (57. oldal).
 11. Ha jól értem a tetratation – kloritron reakcióban a kloridion katalitikus szerepét az R4 lépésben azzal értelmezik, hogy a köztermékként képződő HOCl és Cl^- egy gyors egyensúlyi lépésben Cl_2 -t generál, ami gyorsabban reagál a kloritronnal, mint a HOCl . A problémát abban látom, hogy a Cl_2 összességében egy harmadrendű reakciólépésben képződik, aminek sebességi együtthatója néhányszor $10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. Igazolták-e kísérletesen, vagy modellszámításokkal, hogy ez a reakció kellően gyors ahhoz, hogy értelmezze a Cl^- kinetikai hatását az adott körülmények között.
 12. A tetratation – kloritron rendszerre a háromváltozós kinetikai modell levezetésének okát értem, a megfontolásokban hibát nem találtam, azokat elfogadom, de ezzel együtt nem értek vele egyet. Az értekezés fő mondanója ugyanis pont az, hogy ne közelítő, hanem minél részletesebb, „mechanizmusközelítő” kinetikai modellekkel értelmezzük az összetett reakciórendszereket. Ebből a logikából nem az következik-e, hogy a frontstabilitási és mintázatképződési problémák vizsgálata során ne közelítő, hanem részletekbe menő és kémiai alapokon nyugvó modellek alapján értelmezzük a jelenségeket? Hozzátenném, a kérdés messze túlmutat az értekezés keretein, és azt egy általános problémafelvetésnek szántam, aminek megvitatására nem a védés keretein belül kell sort keríteni. Ezzel együtt kíváncsi vagyok a jelölt véleményére.
 13. Közismert, hogy a perjodátion vizes oldatban sav-bázis egyensúlyokban vesz részt és a pH-tól függően különböző formákban van jelen vizes oldatban (I. Kerecsi et al. *Dalton Trans.* **2004**, 342). Ezek a reakciók valamilyen módon nem járulnak-e hozzá a teljes folyamathoz tiosulfátion – perjodátion rendszerben?
 14. A tiosulfátion – perjodátion rendszer esetében irodalmi sebességi együtthatókat építettek be a kinetikai modellbe. Erre a modellre vonatkozóan is, de általános érvennyel is kérdezem, hogy a modellek bővítésével nem vált-e szükségessé ezen sebességi együtthatók értékének megváltoztatása a jobb illesztés érdekében?
 15. Egyetértek a jelölttel abban, hogy az órareakciókkal kapcsolatban általa felvetett kérdés már-már filozófiai magasságokba visz bennünket, és ennek a problémának a megvitatása túlmutat a doktori eljárás keretein. Miután a jelölt felvetette a problémát, és az általa is hivatkozott 120. hivatkozásnak társszerzője vagyok, mégis szükségét érzem, hogy pár

mondatban reagáljak. Amint az az értekezésben is szerepel, egy reaktáns hirtelen koncentrációjának megváltozása sok okra vezethető vissza. A magam részéről nem tartom szerencsésnek a fenomenológiai alapon történő kategorizálást. Eddigi ismereteim szerint, és ez szerepel a 120. hivatkozásban is, az órareakció az, amikor sztöchiometriai okok miatt következik be a változás. Hasonló változást kinetikai sajátságok is okozhatnak, mint például autokatalízis. A kétféle jelenség kémiai háttérében lényeges különbségek vannak. Órareakció esetén a termék kezdetben viszonylag kicsi, *steady state* koncentrációban van jelen, mert lassan képződik és egy további lépésben gyorsan visszaalakul. Az autokatalitikus reakciókban a termék gyorsulva, folyamatosan képződik, valamint összetett reakciórendszerekben további reakciólépésekben is részt vehet. Természetesen ezeket a folyamatokat át lehet nevezni szubsztrátum-fogyás vezérelt órareakciónak és autokatalízis-vezérelt órareakciónak. De minek? Az alapokat tekintve ugyanis továbbra is két különböző reakciótípusról van szó, melyek definíciója most is egyértelmű. Ráadásul ez a kategorizálás mégis csak a fenomenológikus megközelítést erősítené.

16. Önmagában is, de a tanulmányozott többi reakciórendszer értelmezése szempontjából is értékesek a jodidion – perjodátion reakcióra kapott eredmények, amik lehetőséget teremtettek a korábbiaknál sokkal részletesebb kinetikai modell felállítására. Itt is hiányolom azonban, annak indoklását, hogy a perjodátion speciációs egyensúlyait miért lehet figyelmen kívül hagyni.
17. Érdekesebb a tetratation fotokémiai bomlásával kapott eredmények. Ugyanakkor kételyek vannak bennem azzal kapcsolatban, hogy a 4.84. ábrán valóban kémiai okokra vezethető vissza az abszorbancia fluktuációja. Az erősen kinagyított ábrán ugyanis ennek a fluktuációnak az amplitúdója kb. 0.001 abszorbanciaegység, ami a mért abszorbancia 0.2 – 0.3 %-a. Ez a fluktuáció a legjobb spektrofotométerek esetében is bőven a megadott reprodukálhatósági hibahatáron belül van. (Például az Agilent Carry 8454 diódasugaras spektrofotométer garantált pontossága 0.005 AU és egy órán keresztüli stabilitása 0.001 AU.) Egy tapasztalt kinetikus számára persze nem jelenthet nehézséget egy oszcillációs viselkedést mutató kinetikai modell felállítása, ami hasonló fluktuációt jósol. Az alapvető kérdés azonban az, hogy a bemutatott kinetikai görbéken túl van-e meggyőző kísérleti adat annak bizonyítására, hogy kémiai reakcióhoz rendelhető a fluktuáció?

A fenti kritikai megjegyzések nem módosítják a munkáról a bíráló második bekezdésben megfogalmazott pozitív véleményemet. A 11. kivétellel a tézispontokat új tudományos eredménynek fogadom el. A 11. tézispontot részben elfogadom, a teljes elfogadást a 17. pontban feltett kérdésekre kapott választól teszem függővé.

Összességében Dr. Horváth Attila MTA értekezése értékes eredményeket mutat be, teljesítménye mind tartalmi, mind formai szempontból megfelel a követelményeknek és számára az MTA doktora cím megítélését javaslom.

Debrecen, 2018. március 12.

Dr. Fábíán István
egyetemi tanár