

Vélemény

Mika László Tamás „Biomassza alapú platform molekulák előállítása és alkalmazása” című MTA doktori értekezéséről.

A doktori dolgozatban foglalt eredmények széles palettát fognak át az egészen gyakorlati, technológiai jellegű kísérletektől (pl. cukorcirok présle tisztítása), illetve számításoktól (GVL elegyek gőz-folyadék egyensúlyi adatainak számítása) az új technológiai megoldásokat előkészítő, de mégiscsak az alapkutatáshoz tartozó vizsgálatokig (hidrogénezés, karbonilezés, kapcsolási reakciók). Mindezt az egyes területek zöld kémiai indíttatása fűzi egységes egésszé. A mezőgazdasági- és háztartási hulladékok szénhidráttartalmának átalakítása levulinsavvá (5.1.fejezet), ennek hidrogénezése (5.2 fejezet), majd a termék γ -valerolakton és a belőle készített ionos folyadékok oldószerként történő felhasználása hidroformilezésben, aminokarbonilezésben (γ -valerolakton), hidrogénezésben és Ullmann-kapcsolásban (ionos folyadékok), valamint a szintén biomasszából nyerhető furfural hidrogénezése jól illeszkedik az Anastas és Warner által összefoglalt zöld kémiai alapelvekhez. A hulladékok újrahasznosításán túl az alkalmazott módszerek (a reakcióidőt lerövidítő mikrohullámú technika, többször felhasználható katalizátorok fejlesztése és alternatív, megújuló forrásból származó oldószer bevezetése katalitikus szintézisekbe) szintén a modern kémia elvárásainak megfelelő módszerek kidolgozását célozza.

Az irodalmi áttekintés 38 oldalon foglalja össze a témához kapcsolódó megelőző ismereteket. A kutatott terület iránt jelentős nemzetközi érdeklődés tapasztalható, ami egyrészt bizonyítja a témaválasztás aktualitását, másrészt nyilvánvalóan megnehezíti a létező irodalom teljes áttekintését. Így a 251 referencián alapuló tömör, de lényegre törő összefoglalás külön dicsérendő. A más szerzők által elért eredmények táblázatos megjelenítése nagyban segíti az eligazodást mind a korábbi eredmények, mind a szerző által közölt adatok között. Az előállított vegyületek sokoldalú felhasználási lehetőségeit szemléletesen mutatják be az ábrák.

Az „Anyagok és vizsgálati módszerek” fejezet egyetlen oldalon sorolja fel a felhasznált vegyszerek forrását és a kísérletek valamint az analitikai vizsgálatok elvégzésekor alkalmazott eszközöket/műszereket. Ez a fejezet egyébként teljesen megegyezik a téziszfüzet azonos tartalmú fejezetével. Ez utóbbinak meg is felel, a dolgozatban előnyös lett volna egy kicsit

részletesebb leírás. Gondolok itt arra például, hogy milyen módszerrel határozta meg egyes kísérletekben a konverziót és a hozamot, mely esetekben és hogyan izolálta a termékeket, stb. Ezek az információk persze joggal kerülhetnek az „Eredmények és értékelésük” részbe is, de amint a későbbiekben kitérek rá, ott sem szerepelnek mindig.

A dolgozat előbb említett fő fejezete 83 oldalon mutatja be és taglalja az eredményeket. Az ezzel kapcsolatban megfogalmazott további észrevételeim és kérdéseim a következők.

- 1.) A szénhidrátok savkatalizált dehidratálásának vizsgálatakor a mikrohullámú és konvencionális hőközlés összehasonlításánál (47. oldal) az utóbbi módszernél nem szerepelnek a körülmények. Valószínűnek tartom, hogy a kísérleteket azonos hőmérsékleten végezte, viszont a reakcióidőről nincsen adat. Ez utóbbi jól alátámaszthatná a mikrohullámú technika hatásosságát nem csak irodalmi, hanem saját kísérletek alapján is.
- 2.) A levulinsav hozamát milyen módszerrel határozta meg? „A kísérlet anyagmérlege 89,5% volt” (47. oldal) mondat arra utal, hogy a terméket izolálta is. A 42,7%-os érték ennek felel meg, vagy gázkromatográfiás eredmény?
- 3.) Mi lehet az oka a cukorcírok préseléből nyert, hosszabb ideig centrifugált minták esetében a levulinsav-hozam számottevő csökkenésének?
- 4.) A 40. ábrán a mérési pontokra illesztett görbék kevésbé meggyőzőek, mint pl. a 38. ábrán. Persze, ez az optimális hőmérsékleten túl sokat valószínűleg nem változtat, de a különbség elég feltűnő.
- 5.) A szulfonált ligandumok Tolman kúpszögének meghatározására vonatkozó leírás első olvasásra nehezen követhető. Úgy tűnik, az ismert kúpszöggel rendelkező TPPTS-en validálta a módszert. Azt írja, hogy az „L1–L10 ligandumokat tartalmazó Pd(II)-komplexek esetében mind a *cisz*, mind pedig a *transz* izomerek jelenléte kimutatható volt az oldatban”, majd később, hogy a TPPTS ismert kúpszöge és a mért ^{31}P NMR eltolódás értékek alapján $\text{MeOH:H}_2\text{O} = 1:1$ oldószerben a *transz*, míg vízben a *cisz* izomer jelenlétét valószínűsítette. Csak azt? Ez tehát azt jelenti, hogy ez utóbbi ligandum esetében az oldószerváltás más izomer szelektív képződését eredményezte? Az első megállapítás (mindkét izomer jelenléte kimutatható) mintha ellentmondásban lenne a következő mondattal: „ $\text{MeOH:H}_2\text{O} = 1:1$ (V/V) oldószerben előállítottam a szulfonált foszfinok *transz*- $\text{PdCl}_2(\text{sPR}_3)_2$ komplexeit”.
- 6.) A (6) egyenletben foglaltak feltételezik, hogy a nem szulfonált foszfinok esetén a megfelelő Ni-komplexek CO rezgési frekvenciáit mind CH_2Cl_2 -ben, mind a THF/ H_2O elegyben meghatározzák. A 20. táblázat e foszfinokra csak egy adatsort tartalmaz, a felső indexek tanúsága szerint az oldószer-elegyre vonatkozót. A kapcsolódó közleménnyel

összehasonlítva a 3. oszlopban közölt eredmények valószínűleg CH_2Cl_2 -ban születtek, de a másik adatsort akkor is hiányolom-

7.) Feltételezem, hogy a levulinsav hidrogénezése során az illékony vegyületek eltávolítása után visszamaradt, újra felhasználható katalizátort (66. és 69. oldal) szigorúan inerten kell kezelni az aktivitás megőrzéséhez. Tényleg így van?

8.) A többször felhasználható katalizátorokkal kapott termékelegegyekből elválasztott GVL-nak a tömegét adja meg (69. és 82. oldal), szerencsésebb lett volna a kiindulási anyagra vonatkoztatott %-os eredményt (vagy azt is) közölni.

9.) A heterogén katalitikus hidrogénezés esetén nem zárja ki az oldatba jutott Ru szerepét az átalakításban. Történt-e esetleg vizsgálat ennek felderítésére (például az oszlopról távozó elegy katalitikus aktivitásának vizsgálata szakaszos körülmények közt)?

10.) A transzfer hidrogénezés során a katalizátor H_2 atmoszférában illetve annak távollétében mutatott viselkedését és a katalizátor újrafelhasználásának lehetőségét nem ugyanazzal a ligandummal készített komplexszel vizsgálta. (Az utóbbi esetben a prekursor képlete a dolgozatban helytelen.) A vonatkozó közlemény alapján az utóbbi komplex olcsóbb és egyszerűbb előállítani. Jó lett volna a "váltást" a dolgozatban is magyarázni.

11.) A katalizátor újrafelhasználását furfurool redukciója során is bizonyította. Mennyi volt a furfuril-alkohol hozama a desztilláció után? (A 92. oldalon csak konverzió és tisztaság értékek szerepelnek.)

12.) Az ionos folyadékokra vonatkozó előállítási lépésszámokban (105. ábra) - feltételezem - mind a kation kiépítése, mind az anion bevitelére szolgáló reagens szintézise szerepel, ez tehát nehézkesen hasonlítható össze a 4-hidroxivalerát beépítésére megjelölt 4+1 lépéssel, ami csupán az anionra vonatkozik. Mindez persze semmit nem von le a munka értékéből, a természetes forrás, a foszfóniumsók stabilitása, kis viszkozitása és folyékony halmazállapota, valamint a vizsgált reakciókban mutatott viselkedés igazolja a célkitűzést. Jellemzésükből hiányoltam a szerves oldószerekkel való elegyedés vizsgálatát. Egyes kísérletekből ki is derül, hogy ez kulcskérdés: pl. a hidrogénezés során képződő hexán és oktán nem különül el az ionfolyadéktól, az 1-feniletanolt pentánnal extrahálta. Az Ullmann kapcsolás esetén izolált hozam értékeket közöl, de a dolgozatban nincs utalás az izolálás módjára. A vonatkozó közleményből kiderül, hogy a reakció végén az elegy vizes oldatát extrahálta pentánnal. Ez felveti a kérdést, hogy a pentánnál nagyobb polaritású oldószerezrel (víz távollétében) végezhető-e extrakció?

13.) Az acetofenon transzfer hidrogénezésénél mivel magyarázható teljes konverzió esetén az 58%-os hozam? Lehet-e a nem tökéletes extrakció a probléma?

14.) A 117. táblázat lábjegyzetében jó lett volna utalni rá, hogy az a) pontban felsorolt arányok betartása mellett a bemérések eltértek (ilyen kis mennyiségeknél ez érthető), ez vezet azonos reakcióidő és konverzió esetén eltérő TOF értékekhez. Ehhez a ponthoz is kapcsolódó megjegyzés, hogy a doktori értekezés önálló mű, tehát fontos, hogy az eredmények a vonatkozó közlemények áttekintése nélkül is értelmezhetők legyenek.

15.) A dolgozat tartalmaz néhány gépelési hibát. Ezek többsége nem értelemzavaró. A nyomtatott változatban jelöltem őket, felsorolásuktól itt eltekintek.

16.) A tézisleveletben furcsának tartom a tartalmában azonos „A kutatómunka során elért új tudományos eredmények összefoglalása” és a „Tézispontok” különválasztását.

A felvetett kérdések és észrevételek azonban távolról sem érintik azt a véleményemet, hogy Mika László Tamás értekezése egy részleteiben átgondolt, gondosan kivitelezett kutatói munka eredményeit mutatja be, melynek magas színvonalát jól bizonyítja a dolgozat alapját képező 19, nívós folyóiratban megjelent közlemény, illetve az azokra kapott hivatkozások száma.

A tézispontokban foglaltakat új tudományos eredményként elfogadom és a doktori művet nyilvános vitára alkalmasnak tartom.

Veszprém, 2019. április 16.

Skodáné Földes Rita
az MTA doktora