

Válasz

SKODÁNÉ DR. FÖLDES RITA, MTA doktora, egyetemi tanár

„Biomassza-alapú platform molekulák előállítása és alkalmazása”

című értekezésemről írt bírálatára

Szeretném megköszönni SKODÁNÉ FÖLDES RITA professzor asszonynak értekezésem alapos áttanulmányozását, bírálatát, dicsérő szavait, valamint kritikai és formai megjegyzéseit. A megfogalmazott kérdésekre, felvetésekre és megjegyzésekre az alábbi válaszokat adom.

Egyetértek professzor asszony azon megjegyzésével, hogy az „Anyagok és vizsgálati módszerek” fejezet valóban rövid. Noha a nagyszámú kísérletre vonatkozó általános leírások jelentősen növelték volna a terjedelmet, az alapvető eljárások általános leírását tartalmazni kellett volna a fejezetnek.

A szénhidrátok savkatalizált átalakításánál (47. oldal) a hagyományos hőközléssel történő fűtéssel végzett kísérletek esetében a reakciókörülmények (sav- és szubsztrátum koncentráció), a reakcióidő kivételével természetesen azonosak voltak. Mikrohullámú melegítési technika esetén a dolgozat 15. táblázatában feltüntetett reakcióidők mellett, míg hagyományos fűtés esetén pedig 8 óra reakcióidő alkalmazásával történtek a kísérletek.

A szénhidrátok savkatalizált átalakításával nyert levulinsav hozamát minden esetben az izolált mennyiségek alapján adtam meg.

A cukorcirok présle feldolgozása során a centrifugálási idő és a levulinsav hozamok közötti összefüggés, noha szembetűnő a zavarosság és a termékhozam között, az elvégzett kísérletek alapján egyértelmű következtetést elhamarkodott lenne levonni. A 40–60 perces centrifugálási idővel előállított minták zavarosságértékei (33–25 NTU) és a belőlük előállított levulinsav mennyiségek (15,6–17,4 m/m%) között számottevő különbség nincs. A rövidebb, 20 perces centrifugálással előállított minta zavarosságértéke már egy nagyságrenddel nagyobb (367 NTU), ami olyan kolloid állapotú anyagok (sejtfalmaradványok stb.) jelenlétére is utalhat, melyekből szintén keletkezhet levulinsav. Ez azonban csak feltételezés, a kolloidtartalom összetételét nem vizsgáltam.

A 40. ábrán a görbék alapján az optimális hőmérséklet valóban inkább 170 °C lenne, de 170 °C-on nem végeztem kísérletet, így a 160 °C-ot fogadtam el optimálisnak és ezt alkalmaztam a további kísérletekben.

A szulfonált foszfinok Tolman kúpszögének meghatározása során az oldószernek jelentős hatása lehet a keletkező PdCl₂(foszfin)₂ komplexek *cis*- és *transz*-izomereinek arányára, továbbá a megfelelő komplex *cis*-izomerének ³¹P NMR eltolódása nagyobb (downfield) mint a *transz*-izomeré (*Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 56–60., *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, 191–197.). A PdCl₂(TPPTS)₂ esetében vízben valóban csak 1 szingulett jel volt detektálható, míg MeOH:H₂O = 1:1 oldószerben már 2 szingulett jel, 34,3 ppm-nél és 26,2 ppm-nél. A fogalmazásom így lehet, hogy pontatlan volt, hiszen a MeOH:H₂O = 1:1 oldószerben két ligandum kivételével mindkét komplex jelenlétét ki tudtam mutatni, így a komplexek keverékét állítottam elő és a kisebb eltolódásértékeket használtam fel a kúpszögek számításához.

A 20. táblázat 3. oszlopában feltüntetett rezgési frekvenciaértékek diklór-metánban kerültek meghatározásra. Az indexelés hibás, a 3. oszlop fejlécében az `a` index lett volna a helyes. A nem szulfonált foszfinok Ni-komplexeinek karakterizálást a THF:H₂O elegyben mért és az eredményeket tartalmazó közlemény ESI mellékletében is közölt ν_{CO} értékeinek kiegészítésével az alábbi táblázatban összegzem.

#	Nem szulfonált foszfin	ν _{CO(A)} ^a (cm ⁻¹)	χ (cm ⁻¹)	ν _{CO(A)} ^b (cm ⁻¹)	Szulfonált foszfin	ν _{CO(A)} ^b (cm ⁻¹)	χ (cm ⁻¹)	ν _{CO} elm. (cm ⁻¹)
1	MeP(C ₆ H ₅) ₂ (P1)	2068.2	12.1	2066.6	Me-DPPDS (L1)	2067.9	13.5	2059.7
2	Me ₂ P(C ₆ H ₅) (P2)	2066.6	10.5	2064.8	Me-MPPMS (L2)	2065.2	10.8	2055.8
3	PrP(C ₆ H ₅) ₂ (P3)	2067.3	11.2	2065.8	Pr-DPPDS (L3)	2066.8	12.1	2055.5
4	Pr ₂ P(C ₆ H ₅) (P4)	2064.9	8.8	2063.6	Pr-MPPMS (L4)	2063.4	8.6	2051.5
5	BuP(C ₆ H ₅) ₂ (P5)	2067.1	11.0	2065.4	Bu-DPPDS (L5)	2066.9	12.5	2055.2
6	Bu ₂ P(C ₆ H ₅) (P6)	2064.6	8.5	2063.6	Bu-MPPMS (L6)	2063.2	8.1	2051.6
7	<i>i</i> PrP(C ₆ H ₅) ₂ (P7)	2067.2	11.1	2065.6	<i>i</i> Pr-DPPDS (L7)	2066.4	11.9	2056.1
8	<i>i</i> Pr ₂ P(C ₆ H ₅) (P8)	2063.7	7.6	2062.3	<i>i</i> Pr-MPPMS (L8)	2061.9	7.2	2051.5
9	CpP(C ₆ H ₅) ₂ (P9)	2066.6	10.5	2065.1	Cp-DPPDS (L9)	2065.9	11.3	2055.5
10	Cp ₂ P(C ₆ H ₅) (P10)	2063.2	7.1	2061.9	Cp-MPPMS (L10)	2061.5	6.7	2048.5
11	Ph ₃ P	2069.4	13.3	2068.1	TPPTS	2070.1	15.3	2062.7

^a Oldószer: CH₂Cl₂, CaF₂ küvetta, ^b Oldószer: THF:H₂O = 5:1 (V/V), CaF₂ küvetta

A levulinsav előállítására használt katalizátorok újrafelhasználása során nem alkalmaztam inert körülményeket. A katalizátor újraoldása levulinsavban, majd a reaktorba történő visszatöltése oxigén jelenlétében (levegőn) történt.

A 69. oldalon az izolált GVL-re vonatkozóan mind a tömeg, mind pedig a százalékos érték szerepel a dolgozatban. A 82. oldalon ismertetett kísérletre vonatkozóan a desztillátumok össztömege 55.1 g volt, ami a bevezetett anyagok össztömegének (72.2 g) 76.3%-a.

A folyamatos áramlású heterogén katalizátort tartalmazó rendszer esetében természetesen nem zárható ki a hordozóról leoldódott Ru szerepe a - homogén - hidrogénezésben. A leoldódott Ru mennyiségét ICP-MS segítségével határoztam meg (átlagosan 250 ppb), azonban sem a klasszikus homogén/heterogén tesztet (Crabtree-teszt), sem pedig az oldat aktivitására vonatkozó kísérletet szakaszos körülmények között nem végeztem el.

A levulinsav transzfer hidrogénezésére használt Shvo-típusú katalizátorok vizsgálata során az NMR mérésekhez a $[\{2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(oTol)}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{O})\}_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$ (80. oldal **K1**) komplexszet, míg az újrahasznosítás vizsgálatához pedig a $[\{2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{O})\}_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$ komplexszet alkalmaztam. Figyelembe véve, hogy ezen katalizátorok aktivitásában aszerint, hogy a ciklopentadienil-alapú ligandum hármas és négyes pozíciójában milyen szubsztituens (fenil, toлил, vagy o-tolil) van, nincs számottevő különbség (*Organometallics* **2014**, 33, 181–187. 5. ábra). A **K1** komplex hiányában az újrahasznosítást a rendelkezésre álló másik prekursor felhasználásával végeztem.

A furfurool több körben elvégzett szakaszos redukciója során a desztillátumok összetömege 381,6 g volt, ami a bevezetett furfurool (413,5 g) tömegének 92,3 %-a (Tukacs, J. M. et al. *RSC Adv.* **2017**, 7, 3331–3335. ESI).

A dolgozat 105. ábráján, az ionos folyadékok szintézisének lépésszáma mind az anion, mind pedig a kation „felépítését” tartalmazza (Jessop, P. G. *Green Chem.* **2011**, 13, 1391–1398.). A 116. oldalon a rövid összegzésben a négylépéses szintézis a GVL-ra vonatkozik. Egyetértek, hogy ezt ebben a formában nem lehet összehasonlítani az ionos folyadékok szintézisével. A megfelelő összehasonlítás alapján a GVL-alapú ionos folyadékok szintézis lépésszáma ~ 14 (Strádi Andrea Ph.D értekezés, ELTE, TTK, Környezettudományi Doktori Iskola, 2016.). Az ionos folyadékok szerves oldószerekkel való elegyedése/nem elegyedése nagymértékben függ a víztartalomtól, így azok vizsgálatát csak a víztartalom megadásával lehet elvégezni. Figyelembe véve, hogy az általános következtetés levonásához igen nagyszámú kísérletet kellett volna kivitelezni, ennek vizsgálatát nem végeztem el.

Az acetofenon transzfer hidrogénezése során keletkezett 1-feniletanol izolálása pentános extrakcióval történt (124. oldal). A kis mennyiségek figyelembevételével is az extrakció hatékonysága valóban megkérdőjelezhető.

Az 57. táblázatban a 4-Br- és 4-F-acetofenon esetében a $\text{TOF} = 15 \text{ h}^{-1}$ és a $\text{TOF} = 20 \text{ TOF h}^{-1}$ értékek sajnálatosan tévesek, a helyes érték mindkét esetben $\text{TOF} = 24 \text{ h}^{-1}$ (Strádi Andrea Ph.D értekezés, ELTE, TTK, Környezettudományi Doktori Iskola, 2016.).

Bírálóm tézisfüzetemmel kapcsolatos megjegyzésére válaszolva, több sikeres MTA Doktora cím elnyerésére benyújtott munka tézisfüzetét áttanulmányoztam és számtalan stílusúval és formátumúval találkoztam. Igyekeztem ezek alapján összefoglalni munkámat és a elkészíteni tézisfüzetemet.

Végezetül szeretném még egyszer megköszönni SKODÁNÉ FÖLDES RITA professzor asszony értékes és rendkívül alapos bírálatát és tisztelettel kérem az opponensi véleményre adott válaszaim elfogadását.

Budapest, 2019. június 10.



Mika László Tamás