

Bírálat

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

Mikor 1973-ban az akkor 24 éves Joó Ferencsel, Beck Mihály, a DE Fizikai-kémiai Tanszékének vezetője cikket írt a Magyar Kémiai Folyóiratba „Vízoldható foszfinok komplexek redoxireakciói - új lehetőségek a homogén oldatkatalízisben” címmel még egyikük sem gondolta, hogy ezzel új tudományterületet teremtettek, melyen Joó Ferenc majd tudományos iskolát épít, és mely iskolához csaknem húsz évvel később, az 1990-es évek elején csatlakozik majd Dr. Kathó Ágnes, aki szorgalmával és tehetségével azóta nagyban hozzájárult a szakterület fejlődéséhez. Kathó Ágnes disszertációjában 100 oldalon mintegy 26 évnyi munkájának 26 közleményben közzétett eredményeit kísérli meg összegezni.

A disszertáció szép kivitelű, gondosan kivitelezett, formailag lényegében hibátlan munka. Tízennyolc oldalt szentel az irodalmi előzmények áttekintésének. Röviden bevezeti olvasóját a tématerületbe, hogy képes legyen a továbbiakat megérteni, ismerteti a megoldatlan és vitás tudományos kérdéseket, melyre kutatása választ vagy megoldást keres. Páratlanul célratorően, röviden leírja a tudomány állását és dőlt betűkkel kiemeli, hogy milyen kutatás ismertetésére számíthatunk az eredmények és értékelésük fejezetben. Ez nagyon jó. Többnyire jól látja a tudományos kihívásokat és megfelelő kutatási célokat fogalmaz meg. Ezek között kevésbé értékesnek tartom azokat a kísérleti terveit, amiket például azzal indokol, hogy a reakciót az általa választott körülmények között még nem tanulmányozták vagy, hogy egyes komplexek aktivitására nézve bizonyos reakciókban még nincsenek adatok vagy nem történtek szisztematikus vizsgálatok. Az ilyen vizsgálatok az optimális reakciókörülmények meghatározásához tudnak sokat hozzátenni.

Amikor bírálatomat a nyilvános védésen ismertetem a hallgatóság már bizonyára megbarátkozott az aromás és alifás vízdoldható tercier foszfin ligandumok azonosítására használt rövidítésekkel: tpp= trifenil-foszfin, mtpms= trifenil-foszfin, melynek egyik fenilcsoportja meta helyzetben szulfonált, mtppts= trifenil-foszfin, melynek mindhárom fenil csoportja meta helyzetben szulfonált, és tpa= adamantán szerkezetű, alifás tercier foszfin, mely három tercier N-atomot tartalmaz. Ezekkel a ligandumokkal és ezek módosított, adott esetben összekapcsolt változataival, és más ligandumokkal kombinálva számtalan új, vízdoldható átmenetifém-komplex állítható elő. Egy új, azonosított szerkezetű ligandum és komplex megalapozhat egy-egy tézist. Dicséretes, hogy jelölt csak élt, de nem élt vissza ezzel

a lehetőséggel. Jelölt eredményeiből 22 tézisre valót válogatott össze a disszertáció számára. Látva az eredmények tömegét megjegyzem, további 22 tézis is megfogalmazható lett volna. Nekem, bírálónak, a disszertáció alapján a Jelölt által megfogalmazott 22 tézist kell véleményeznem, elfogadnom vagy nem elfogadnom. Előre bocsátom, hogy én bizonyos eredményekből inkább fogalmaztam volna tézist, mint azokból, amiket jelölt választott. Téziseinek egy részéből hiányoltam az évtizedek alatt felhalmozott ismeretek tudássá szintetizálását, a szabályszerűségek és a többé vagy kevésbé általánosítható törvényszerűségek leszűrését. Egyes téziseket el lehetett volna hagyni, másokat összevonni, és még akkor is lett volna Jelöltnek elegendő és elismerésre még inkább méltó tézise. Téziseit rendre „megállapítottuk”, „kimutattuk”, „felismertük”, „igazoltuk” állításokkal kezdi. Ez hiba. A doktori címet nem csapatnak, hanem egyénnek saját tudományos teljesítményéért ítélik oda. A kutatás természetszerűleg csapatmunka, de biztos vagyok abban, hogy munkatársai nem vonják kétségbe, hogy a dolgozat anyagát adó munkát Jelölt kezdeményezte, irányította, és részben végezte is és, hogy nélküle a disszertáció alapját képező közlemények nem születtek volna meg.

Jelölt téziseit mintegy nyolc oldalban fogalmazta meg. Mivel nekem mindegyiket minősítenem kell, sajnálom, de én sem fogalmazhatok sokkal rövidebben. Kérdéseimet az egyes tézisek véleményezésénél teszem fel.

Jelölt megállapításait három téziscsoportba sorolta.

Az első téziscsoport három tézise tercier foszfinokból, pta-ból illetve mtpms-ből előállítható foszfin származékokra vonatkozik.

A 3.1.1. tézis szerint a pta protonálásával illetve alkilezésével a pta tercier nitrogénaomjából pozitív töltésű, kvaterner nitrogén képezhető, a keletkező só kikristályosítható. A kristályos anyag szerkezetét Jelölt egykristály röntgendiffrakciós módszerrel határozta meg. A pta-t Merrifield gyantával is alkilezni tudta. Ily módon heterogenizált, komplexképző foszfint tudott előállítani, ami jelentős lépés a heterogenizált fémkomplex katalizátorok előállítása felé.

Az új anyagok előállítását és szerkezetük meghatározását új, tudományos eredménynek fogadom el.

Az a felismerés, hogy a vizsgált aril- illetve alkil-dihalogenidek egyszerre vagy egy pta-t, vagy két pta-t összekapcsolva alkileznek, magyarázat és valamilyen szabályszerűség megállapítása nélkül, véleményem szerint, nem túl értékes.

Kikristályosítható és azonosítható volt egy, a háromszorosan protonált pta bromidjának és víznek reakciójában képződő oxidációs termék. Szerkezetének meghatározásával a hivatkozott 79(b) irodalmi helyen közölt eredményt sikerült jelöltnek reprodukálnia. Kérdéses, hogy az oxidálódásra érzékeny protonált pta-val képzett fémkomplex katalizátoroknak lehet-e jelentőségük vizes fázisú katalitikus reakciókban?

A szulfonált trifenil-foszfin anionok valamilyen kationnal, például Na^+ kationnal képzett sóik formájában jelennek meg. A 3.1.2. tézis azon a felismerésen alapul, hogy az alkálifém kation helyett szerves kationt, adott esetben alkilezett pta- vagy gadínium-kationt is lehet alkalmazni. Ez érdekes új vegyületek előállítására, kristályosítására és szerkezetvizsgálatára nyújtott lehetőséget. Ezt jelölt ügyesen kihasználta. A tézisben megfogalmazott eredményeket új, tudományos eredménynek fogadom el.

A 3.1.3 tézis a következően kezdődik. „Felismertük, hogy a pta nem, de a mtppps foszfóniumsókat képez alifás és aromás aldehidekkel.” Magyarázat nélkül nem gondolom tézisértékűnek a megállapítást, hogy a pta nem reagált aldehidekkel.

A tézis további része az mtppps és a pta telítetlen karbonsavakkal és dikarbonsavakkal lejátszódó addíciós reakcióira vonatkozik, nevezetesen a reakcióképesség és a savszerkezet összefüggéseire. Egykristály röntgendiffrakciós módszerrel Jelölt meghatározta az addíciós reakcióban kapott foszfabetainok és egy új, ezüst-foszfabetain koordinációs polimer szerkezetét. Ezeket a megállapításokat tézisértékű, új, tudományos eredménynek fogadom el.

A dolgozat egy fentiekhez kapcsolódó része kísérleti eredmények és elméleti számítások alapján értelmezi a pta és telítetlen dikarbonsavak addíciós reakcióinak pH-függését is. Egy erős tézist akár ezekre az eredményekre is lehetett volna alapozni.

A második téziscsoport két alcsoportjában 4, illetve 5 tézist fogalmaz meg.

Az első altéziscsoport átmenetifémek, Ru, Rh, Pd, Ir és Ni, főleg az Ru, tercier foszfinokkal, nevezetesen tpp-vel és mtppps- és mtppts-Na-sókkal alkotott komplexeinek vizes oldatban lejátszódó reakcióira és részben heterogenizálására vonatkozik.

A 3.2.1.1. tézis ismert módszerrel, ligandumcserével előállított átmenetifém mtpms komplexek reakcióira vonatkozik olyan körülmények között, melyek egy vizes közegű, katalitikus reakció kivitelezése során is előfordulnak. Kísérleti eredményei azt támasztják alá, hogy a reakcióban nem a sajátosan kiperparált és szerkezetével jellemzett komplex fejt ki katalitikus hatást, hanem az a komplex, amely a reakcióeleggyel, vízzel és a vízben oldott anyagokkal kölcsönhatásban képződik. A kölcsönhatásban részt vesznek a reaktánsok is. A tézisben a H₂ és a formiátion kerül említésre, mint a komplex szerkezetét alakító lehetséges reaktáns. A tézisnek ez a része a katalitikus mechanizmusok egyik legfontosabb elemét érinti.

Jelölt komplex-heterogenizálási eredményei nem nagyon illenek a tézispont fent említett gondolatkörébe, hiszen, mint K5 közleményből kiderül, a szol-gél eljárás során a komplex erősen nem kötődik a keletkező szilikagélhez, csupán bezáródik a szárított gél pórusaiba. A komplex heterogenizálás vagy tesztreakció (allil-benzol kettőskötés izomerizáció) során bekövetkező szerkezeti változásáról nem találtam információt, holott, ha ilyen változások kimutathatók lettek volna, az megteremthette volna a kapcsolatot a tézis első felével.

A 3.2.1.2. tézis Ru-hidridek előállítására alkalmas, új, ligandumcserés módszerre vonatkozik. Jelölt kimutatta, hogy új eljárásával előállított RuHCl(CO)(mtpms-Na)₃ komplex klór liganduma víztartalmú oldatban H₂O-ra cserélődhet. A H₂O ligandum viszont a folyadékelegy összetételének változtatásával hidroxilcsoportra vagy vissza, kloridionra cserélhető. A lehetséges, adott esetben, reakcióeleggyben is lejátszódó ligandumcserék kimutatása a tézist gondolatilag az előző tézishez kapcsolja.

A tézist az előző tézis első felével együtt új tudományos eredménynek fogadom el.

A 3.2.1.3. tézis új vízdoldható, szulfonált-tpm és Cl ligandumok mellett nitrozil ligandumot is tartalmazó Ru-komplex előállítására vonatkozik. Hidroxilcsoportokkal vagy hidrogénnel reagáltatva az új komplexből további új komplexeket sikerült előállítani. Az új komplexek előállítása és szerkezetük spektroszkópai azonosítása új tudományos eredmény, ezért a tézist elfogadhatónak tartom.

Kérdésem azért maradt. Miért kell 100 bar H₂ a hidrid komplex kialakításához és miért kell fenntartani a 100 bar nyomást az NMR vizsgálat során? A K12 közlemény szerint CO₂ és HCO₃⁻ redukálási kísérleteket 30 bar H₂ nyomáson folytattak. Vélhetően ezen a nyomáson is kialakul az aktív hidrid komplex.

A 3.2.1.4. tézispont nagyon hasonlít a 3.2.1.3. tézispontra, amennyiben ez is új Ru-komplexekre vonatkozik. A megfogalmazás receptúraszerű, nehéz a tézisben rejlő törvényszerűséget felismerni. Itt a komplex szulfonált tpp és Cl ligandumok mellett η^6 -arén ligandumot tartalmaz. A Cl-t itt is sikerült hidrogénre cserélni. A szerkezet meghatározásnál az NMR módszer mellett a sóképzés „trükkjét” és a röntgendiffrakciós módszert is alkalmazta. A rokon vonások ellenére nehéz lett volna a téziscsoport 3. és a 4. tézisét egy tézisbe összevonni. A tézisek elfogadhatók, de nem ezeket tekintem Jelölt legerősebb téziseinek.

A második altéziscsoport átmenetifém, elsősorban Ru-pta komplexek előállítására, vizes közegben lejátszódó átalakulásaira, szilárd és oldatfázisú szerkezetére, részben pedig heterogenizálására vonatkozik.

A 3.2.2.1. tézis új palládium- és nikkelp-ta komplexek előállítására és szerkezetének meghatározására vonatkozik. Jelölt lényeges, új, tudományos eredménye, hogy elsőként sikerült a pta-val tetraédesen koordinált fémkomplex sósavas oldatából a protonált pta-val tetraédesen koordinált fémek kloridját kikristályosítani és szerkezetüket egykristály röntgendiffrakciós módszerrel meghatározni.

A 3.2.2.2. tézis új ruténium és ródium pta komplexek előállítására és szerkezetének meghatározására vonatkozik. A tézis inkább leíró jellegű: adott kísérletekben kapott konkrét eredményeket ír le. A komplexek és az eredmények újak, de törvényszerűségek megfogalmazását szerintem nem alapozzák meg.

A tézis előzőhöz hasonló vonása, a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat, kihasználva azt, hogy a komplexekben a pta protonálható és sója kikristályosítható. A megoldás, amely több átmenetifém-komplex szerkezetvizsgálatánál beválni látszik, véleményem szerint, általánosabb érvényű tézisben is megfogalmazható lett volna.

A 3.2.2.3. tézis lényegében az $\text{RuCl}_2(\text{dms})_4$ pta-val lejátszódó ligandumcsere-, és fény hatására bekövetkező ligandumcsere- és átalakulás folyamatait írja le. A $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dms})_4]$ -ből kétszeres moláris feleslegű pta-val két dms vizes oldatban, sötétben is lecserélődik pta-ra. Erre nézve a dolgozatban nem találtam utalást, csak arra, hogy a transz izomerrel ez nem történik meg. Feltételezem, hogy háromszoros moláris feleslegű pta mellett hasonló

körülmények között, sötétben, nem keletkezik a cisz izomerből mer,transz-[RuCl₂(H₂O)(pta)₃] komplex, amiből megvilágítás hatására bizonyítottan kétmagvú Ru-komplex alakul ki. Lehet, hogy fény hatására viszont keletkezik a cisz-[RuCl₂(dmsO)₄]-ből mer,transz-[RuCl₂(H₂O)(pta)₃] komplex és már szobahőmérsékleten tovább alakul a kimutatott kétmagvú komplexé?

Az RuCl₂-arén-komplexek pta-val végzett ligandumcseréjére vonatkozik a 3.2.2.4. tézis. Az előző tézisben összefoglaltakhoz hasonlóan Jelölt itt is azzal operál, hogy változtatja a komplex/pta molarányt. Természetesen a csere révén új komplexeket kap, amiket kikristályosít és röntgendiffrakciós módszerrel analizál. Jelölt szorgalmához nem fér kétség, azonban ennyi ligandumcserés kísérlet után talán lett volna lehetőség valamilyen törvényszerűség felvázolására is. Erre különösen alkalmas lehet egy nagydoktori disszertáció, mely évtizedes munka eredményeinek szintézisére lenne hivatott.

A heterogenizálást tekintve értékes felismerés, hogy a Merrifield-gyantához rögzített pta is képes RuCl₂-arén-komplexxel ligandumcserében résztvenni és ezáltal a komplexet rögzíteni. Nem volt Jelölt túl óvatos, hogy kerülte még az ilyen szintű általánosítást is?

A 3.2.2.5. tézis meglehetősen bonyolult, egy- és kétmagvú Ru-komplexek előállítására vonatkozik. Jelölt szénhidrogénnel összekapcsolt két pta-t, vagy egy alkilezett pta kationból és egy mtpms anionból álló ionpárt reagáltat egy kétmagvú Ru-komplexxel. A kiindulási komplexnél még bonyolultabb, új, egy- vagy kétmagvú komplexeket képes előállítani. A folyamat NMR analízises követését bravúrosnak ítélem. Van általam mindig várt, általánosítható következtetés is, ha nem is a tézisben, hanem a dolgozatban: „az egy- és kétmagvú Ru-komplexek egylépéses képződése egyaránt alátámasztja, hogy nemcsak kovalens, de ionos kötéssel is kialakíthatunk kelátképző vagy hídligandumot”.

A tézist új tudományos eredményként fogadom el.

A harmadik téziscsoportban, mely vizes közegben, vagy vizes-szerves kétfázisú folyadék rendszerekben lejátszódó, vízdoldható, tercier foszfin komplexek által kiváltott reakciókra vonatkozik, 9 tézis van. Van továbbá egy tézis, mely vízdoldható, aminosavakkal képzett egy és hárommagvú Ru, Rh és Ir komplexek hidrogénező aktivitásával foglalkozik.

Jelölt kimutatta, hogy a RuCl₂ dmsO- és arén komplexei a benzilcsoporttal szubsztituált pta kloridjának, a [(pta-Bn)Cl]-nek, moláris feleslege mellett aktívabbak, mint az ismert

rokonszerkezetű komplexek. Ezt az észlelést írja le 3.3.1. tézisben. A konkrét mérési eredmények leírása mellett bíráló várna valamit a hatásmechanizmusról, de legalább magyarázatot a talált jelenségre. Az eredményeket e nélkül kevésnek találom egy tudományos tézishez.

A 3.3.2. tézis a szerves oldószerben oldódó $\text{RuCl}(\text{tpp})_3$ és a vízben oldódó, szulfonált tpp-t tartalmazó, $\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_3$ hidrogénező aktivitását hasonlítja össze szerves, illetve vizes közegben oldott szorbinsav illetve szorbinsav-K-só hidrogénezésében. Elsőként állapítja meg, hogy a két katalitikus rendszer aktivitást és szelektivitást tekintve egyenértékű.

A szorbinsav etil-acetátban, az $\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_3$ katalizátor vízben oldódik. Az etil-acetátos és a vizes oldat korlátoltan elegyedik. Ez lehetőséget adott kétfázisú reakció tanulmányozására. A következtetések meggyőzőek. Kérdés csak annyi, hogy a konverzió és szelektivitás 8. ábrán bemutatott időfüggése nem függvénye-e a kevertetési sebességnek?

A 3.3.3. tézis tézisértékű része az $[\text{Ru}(\text{mtppps-Na})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ katalizátoron lejátszódó allilbenzol izomerizáció pH-függésének értelmezése a π -allil mechanizmus alapján. A reakciót érintő, további kísérleti eredmények érdekesek, de értelmezésük, magyarázatuk hiányzik. Miért nem aktív a vízoldható $\text{RuCl}_2(\text{pta})_4$ komplex, és miért aktív a nem vízoldható $\text{RuCl}_2(\text{tpp})_3$ komplex ?

Az oktenol, pontosabban a 1-oktén-3-ol nevű allilalkohol, oldhatósága vízben viszonylag rossz (1,8 g/l). Ez lehetővé teszi, hogy vízben jól oldódó komplexeket alkalmazva tanulmányozni lehessen az oktenol kétfázisú katalitikus izomerizációját ketonná. Vizes fázisban értelmezhető a pH, azaz a pH olyan változó, aminek függvényében vizsgálható a katalitikus aktivitás. A vizes fázis pH-ját Jelölt foszfát pufferrel szabályozta. Bebizonyította, hogy egyes komplexek kölcsönhatása HPO_4^{2-} ionokkal, a pH-tól függően változtatja a komplex aktivitását. Erről szól a 3.3.4. tézis. Ez is azt bizonyítja, hogy a reakcióelegy és a katalizátor együtt alakítják a katalizátort és a katalitikus aktivitást. A gyakorlat számára fontos, hogy pH szabályozással ne rontsuk, hanem növeljük az aktivitást.

A 3.3.5. tézis szorosan kapcsolódik a 3.3.4. tézishez. Itt is az oktenol kétfázisú izomerizációjáról van szó ketonná RuCl_2 -arén-pta komplexeken, Itt Na_2CO_3 adagolásával állítják be a vizes fázis pH-ját. Jelölt kimutatta, hogy magas pH-n karbonácion cseréli le a

kloridion ligandumokat, ami nagyobb katalitikus aktivitású komplexet eredményez, mint amilyen aktivitása a kiindulási komplexnek volt.

A 3.3.6. tézis is oktenol átalakulási reakciójában teszteli dmsó- és pta-RuCl₂ komplex katalizátorok aktivitását H₂, illetve Na-formiát hidrogénező reaktáns jelenlétében. Megállapította, hogy ezeken a katalizátorokon, hidrogénező ágensek jelenlétében is inkább csak a ketonná izomerizálódás játszódik le, míg az oktanollá redukálódás alig vagy nem.

A 3.3.4. és a 3.3.5. és 3.3.6. tézist is elfogadom újnak, de jobban örültem volna, ha Jelölt él a disszertáció adta lehetőséggel és a felismerések valamilyen szintézisét fogalmazza meg, még azon az áron is, hogy nem lesz 22 tézise.

A 3.3.7. tézis jó, mert időszerű problémával, a hidrogéntárolással foglalkozik HCO₃⁻ ionok formiát ionokká redukálásával arén-RuCl₂- és RuCl₂(NO)- mtpms és pta komplex katalizátorok alkalmazásával. Kérdés, hogy miért pont ezeknek, a mások által ugyan még a reakcióban nem használt katalizátoroknak a vizsgálatát gondolta Jelölt érdekesnek? Megtörtént a katalizátorok széles körének előzetes szűrése, elméleti megfontolások, esetleg szakirodalmi analógiák állnak a katalizátor választás háttérében? Fontos felismerés, hogy az aktivitás itt is pH-függő és a pH-függést Jelölt értelmezni is tudja. A tézisben nem említi, hogy a reakciót 100 bar hidrogénnyomás alatt tanulmányozza, amely körülmények között lejátszódik a klorid ligandumok hidrogénre cserélődése. Dicséretes, hogy a dolgozatban a reakcióra mechanizmus elképzelést is vázol, noha közvetlen bizonyítéka a vázolt mechanizmusra nincsen.

Jelölt aktivitásával és szelektivitásával jellemez új, aminosavval koordinált egymagvú arén félszendvics- és hárommagvú arén Ru-, Rh-és Ir-komplex katalizátorokat izopropanol/víz rendszerben oldott aceto- és propiofenon redukálási reakciókban. Az izopropanol oldószer és egyben hidrogénforrás is. Utóbbi, adott esetben, lehet Na-formiát is. Ezt foglalja össze a 3.3.8. tézis.

A kutatás lényeges felismerése, hogy az optikailag aktív aminosavak miatt, a katalizátorok enantioszelektívek. Az acetofenon redukációjának termékei optikailag aktív 1-feniletanol enantiomerek. Telítetlen ketonok és aldehidek redukálásánál a kettőskötés és/vagy az oxocsoport redukálódása további szelektivitási tulajdonságokat enged megfigyelni.

Az átmeneti fém mellett az aktivitás meghatározásában jelentősége van a ligandumoknak és az oldott sóknak. A különböző aktivitások és szelektivitások lehetséges magyarázatát Jelölt a

disszertációban részletezi. A tématerület távlati beláthatatlanul nagyok. Az eddigi felismerések gyakorlati jelentőséggel bírhatnak. A tézist új, tudományos eredménynek ismerem el.

A 3.3.9. tézis két részből áll. Az első részben Jelölt egy Ru-szulfonált-mtppms- és három Ru-ppta katalizátor aktivitási sorrendjét nyilvánítja ki aldehidek alkohollá redukálási reakciójában, aldehyd/víz kétfázisú rendszerben vízben oldott Na-formiát redukálószerrel. Számos aldehiddel végzett kísérletet, de leginformatívabbnak a fahéjaldehiddel végzett kísérleteket találta, mely vegyület redukálható C=C kettős kötést és oxocsoportot is tartalmaz, továbbá van cisz- és transz izomerje. Egy alkalmas tesztreakcióban jól kiválasztott katalizátorok aktivitás szerint bármikor sorba állíthatók.

A tézis második része arra vonatkozik, hogy hogyan alakul az RuCl-mtppms katalizátor aktivitása izopropanol-víz elegyben, mely oldatban tartja a katalizátort, a reaktáns aldehidet és a redukálószer Na-formiátot is. Az egy- és kétfázisú rendszerekben az oxocsoportok redukálásának sebességében nem észlelt különbséget, de a telítetlen aldehidek C=C kötésének redukálási sebességét egyfázisú rendszerben gyorsabbnak találta, mint kétfázisúban.

Jelölt mindkét reakció rendszerben igazolja a Cl ligandum már megszokott cserélődését az oldatban H₂O-val és formiát ionokkal. A tézis lényegében kísérleti eredményeket ismertet, törvényszerűségek és/vagy általánosítható összefüggések megfogalmazása nélkül.

Termodinamikailag a C=C kettőskötések könnyebben redukálhatók, mint az oxocsoportok. Bírálóban felmerül a kérdés, vajon a kétfázisú rendszerben nem a kevertetés sebessége határozta-e meg a telítetlen aldehidek telítődésének sebességét, míg az egyfázisú rendszerben a gyorsabb hidrogén felvételi reakció volt sebesség meghatározó? Az oxocsoportok lassúbb redukálásánál ugyanolyan fordulatszámú kevertetés talán már nem volt sebesség meghatározó, ezért az egy és kétfázisú rendszerekben az adott idő alatt elért konverzió hasonló lehetett.

A fahéjaldehyd modell reaktáns redukálása egy vizes/szerves kétfázisú oldószer alkalmazása mellett lehetőséget adott jelöltnek arra, hogy a vizes fázisban oldott katalizátor ligandumcserével lejátszódó átalakulásait és hidrogénező aktivitást tanulmányozza és összefüggéseket állapítson meg. Eredményeit a 3.3.10. tézisben összegezte. Az előző tézissel ellentétben itt nem Na-formiát, hanem atmoszférikus hidrogén volt a redukálószer. A ligandumcsere a pH-tól függött: végbement hidrogénnel vagy H₂O-val és hidrogénnel. Az aktivitásra az is hatott, ha a vizes fázisba ligandumcserét kiváltó KI-ot, vagy Na-hidrogén-

karbonátot vitt be. Kérdezem, hogy vajon itt a komplex kölcsönhatása a foszfát puffer ionokkal nem járult-e hozzá az aktivitás alakításához?

Jelölt egyazon kutatási terület résztémáinak eredményiből fogalmazta meg a 3.3.9. és a 3.3.10. tézist. Szerintem nem lett volna lehetetlen az eredmények alapján általánosabb érvényű következtetésre jutni, mint amit a két tézis egyenként kinyilvánít, és a két tézis helyett egy erősebbet fogalmazni.

Összegezve: Jelölt 9 tézisét teljességében, fenntartások nélkül új tudományos felismerésnek fogadom el. A 3.1.1 és a 3.1.3 tézis egy részét tudományos értékű felismerésnek ismerem el és a téziseket ezért elfogadom. Egy-egy tézisbe összevonhatónak tartom a 3.2.1.1 és a 3.2.1.2 tézist, a 3.3.4, 3.3.5 és a 3.3.6 tézist, valamint a 3.3.9 és a 3.3.10 tézist. Az említett hét tézis tartalmából legalább 3 olyan tézist lehet megfogalmazni aminek tudományos értéke nem lehet kérdéses. Nem tartom tézisértékűnek a 3.2.2.2, a 3.2.2.4, a 3.3.1 és a 3.3.3 tézisben megfogalmazott eredményeket. A javasolt összevonások után is marad Jelöltnek 14, részemről elfogadott, színvonalas tudományos megállapítása, ami elegendő lehet az MTA doktora cím elnyeréséhez.

Fentiek alapján a doktori művet alkalmasnak tartom a nyilvános vitára.

Budapest, 2020. április 19.

Valyou György

a kémiai tudomány doktora