

Bírálat

Mastalir Ágnes: "Rétegszerkezetű és mezopórusos katalizátorok alkalmazása szerves kémiai reakciókban"
című MTA doktori értekezéséről

Mastalir Ágnes MTA doktori értekezésének terjedelme 157 oldal. A disszertáció négy fejezetből áll: (i) kationos agyagásvány alapú katalizátorok (49 oldal), (ii) anionos agyagásvány alapú katalizátorok (26 oldal), (iii) grafit alapú katalizátorok (32 oldal), és (iv) mezopórusos katalizátorok (31 oldal). Ezt zárja egy négy oldalas összefoglalás, egy 300 hivatkozást tartalmazó irodalomjegyzék valamint egy rövid köszönetnyilvánítás. Minden fejezet tartalmaz irodalmi összefoglalást, kísérleti részt és a kísérleti eredmények és értékelésük leírását. Mindez egyértelműen utal arra, hogy nem egy szokványos szerkezetű doktori értekezésről van szó.

A " I. Kationos agyagásvány alapú katalizátorok" rész három alfejezetből áll: 1. Montmorillinit hordozós katalizátorok előállítása és katalitikus alkalmazása; 2. Agyagásványban immobilizált Pt nanorészecskék előállítása és alkalmazása; 3. Montmorillinit hordozóban immobilizált királis kationos tenzid alkalmazása.

Az első alfejezetben kizárólag Pd tartalmú katalizátorokat állított elő, a vizsgált reakciók acetilén származékok szelektív hidrogénezése volt. A második alfejezetben az etilpiruvát enantioszelektív, illetve a ciklohex-2-én-1-on kemoszelektív hidrogénezése volt a modell reakció.

A "II. Anionos agyagásvány alapú katalizátorok" rész két alfejezetből tevődik össze: 1. Hidrotalcitok alkalmazása hordozóként; 2. Hidrotalcitok alkalmazása módosítóként. Az előbbi alfejezetben ismét az acetilénszármazékok Pd tartalmú katalizátorokon végbemenő szelektív hidrogénezése volt a modell reakció, míg az utóbbiban a metanol gőzfázisú reformálását vizsgálta módosított Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizátoron. Ezt az alfejezetet én mindenképpen egy kakukk tojásnak tekintem mind a vizsgált reakció, mind az alkalmazott katalizátorok vonatkozásában. Ez a reakció tulajdonképpen nem is tekinthető szerves kémiai reakciónak.

A " III. Grafit alapú katalizátorok " fejezet két fő részből áll: 1. Grafit rétegvegyületek alkalmazása katalizátorként; 2. Grafit-oxid alkalmazása hordozóként. A " Kísérleti eredmények és értékelésük" alfejezetet mindkét témára kitér. A grafit rétegvegyületek alapján előállított Pd tartalmú katalizátorokat olefinek hidrogénezésében vizsgálta. Ugyanakkor a grafitoxid alapú Pd katalizátorokat acetilénszármazékok hidrogénezésében tanulmányozta.

A "IV. Mezopórusos katalizátorok" fejezetben MCM - 1, MCM - 2, MCM - 3, MCM - 4 és MCM - 41 típusú hordozókra felvitt Pd katalizátorokat állított elő. Ezen túlmenően MCM - 41 típusú hordozóra felvitt Pt katalizátort is készített. Ebben a fejezetben mutatja be az egyéb hordozóra felvitt Pd katalizátorok tulajdonságait is. Az előállított katalizátorokat terminális acetilén származékok, belső alkének és alkének hidrogénezésében vizsgálta.

Mastalir Ágnes eredményeit 14 pontban foglalta össze. Ezekkel a pontokkal én nem szeretnék vitatkozni, ugyanakkor szükséges hangsúlyoznom, hogy ezeket az eredményeket nem tartom olyan *jelentős és áttörő* tudományos novumnak, amelyek elégségesek az MTA doktori cím elnyeréséhez.

A disszertációval kapcsolatban három vonatkozásban kívánok véleményt megfogalmazni:

- 1) koncepcionális szempontok,
- 2) kísérlettechnikai ellentmondások és módszertani hiányosságok,

3) általános hiányosságok.

1) Konceptcionális szempontok

- I. Nem érzem a disszertációt egy kiforrott kutatási koncepció alapján készült műnek. Inkább ennek az ellenkezője, ami szembetűnő. A munkára a *l'art pour l'art* megközelítés a jellemző, azaz vizsgálunk olyan reakciókat, amelyek eredményei nagy valószínűséggel probléma mentesen értékelhetők és könnyen leközölhető eredményt adnak, illetve kopogjunk be a szomszéd laborokba egy-egy ott futó aktuális témáért.
- II. A jelölt fő kutatási területe a Pd tartalmú hordozós katalizátorok és azok vizsgálata főként acetilén és származékai hidrogénezésében. Sok katalizátort állított elő, több szubsztrátumot is vizsgált, de ezekből az eredményekből *komoly és ígéretes tudományos novum* nem született. Én nem tartom kiemelendőnek az olyan típusú megállapításokat, hogy "Elsőként alkalmaztuk katalizátor hordozóként a poláros funkciók csoportokkal rendelkező rétegszerkezetű hidrophil grafit oxidot". Ilyen szöveg hangsúlyozásának csak akkor van értelme, ha *a katalitikus hatásban is kitűnik az abszolút újdonság*. Ez az újdonság azonban az acetilén származékok hidrogénezési reakcióiban igen nehezen tűnik ki.

Nem tartom tehát szerencsésnek, hogy a jelölt szinte kizárólagosan a hármaskötések hidrogénezésére alkalmazta az általa előállított Pd tartalmú katalizátorokat. Kétségtelenül ez volt a legkönnyebb út, de ismereteseink ennél sokkal érdekesebb szerves kémiai reakciók, melyek vizsgálata lényegesen több újdonságtartalmat biztosított volna. Hordozós palládium katalizátorokat lehet alkalmazni karbonilizásra, C-C, C-N kötés kialakítására, szelektív oxidációra, stb. Ezek szerintem érdekesebb reakciók, mint az acetilén és olefinok hidrogénezése és mind tudományos, mind gyakorlati szempontból is értékesebb eredményeket adhattak volna. *Mindenesetre a jelölt eredményei egyértelműen azt igazolják, hogy ha bármilyen hordozóra palládiumot viszünk fel az jó katalizátor lehet hármaskötések hidrogénezésére, ha betartjuk a katalizátor készítés általános szabályait.* Természetesen ha ettől szándékosan eltérünk, akkor a katalitikus hatás jelentős mértékben lecsökken. Sajnos ez utóbbi megközelítésre is találunk példát a disszertációban (lásd 79. oldal). Az előállított Pd-G3 katalizátort 873 K-en redukálták.

- III. A modell reakciók kiválasztásában első sorban az öncélúság, illetve a jelöltet körülvevő közeg volt a meghatározó, nem pedig a jelölt tudományos intuíciója. Ez a megállapításom vonatkozik mind az acetilén és olefinok hidrogénezésére, mind a két kakukktőzés témára azaz, a metanol reformálásra és az etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezésére is. Az utóbbi reakció vizsgálata az előállított katalizátorokon szerintem teljesen átgondolatlan volt. A korábbi megbízható irodalmi adatokból következtetni lehetett volna, hogy *elfogadható enantioszelektivitást csak olyan katalizátoron lehet elérni, amelyen a reakció sebessége is jelentős*. A 20 óra alatt elért néhány százalékos konverzió már egyértelmű jel volt arra nézve, hogy a kiválasztott rendszer egyszerűen nem működik megfelelően. Következtetesképpen kellő önkritikával abba kellett volna hagyni ezeket a próbálkozásokat. Egyébként is a megnövelt reakcióidő azért is szükséges elkerülni, mert az etil-piruvát - jelentős reakcióképessége eredményeképpen - a katalizátor hordozón több mellékreakcióban is részt vesz (kondenzáció, oligomerizáció, polimerizáció). Ezen reakciók termékei igen gyorsan lemergezik az aktív fémeket. Nem véletlen, hogy az idevonatkozó mértékadó irodalomban igen ritkán találhatók olyan mérési eredmények, amelyekben a reakcióidő jelentősen meghaladta volna a 60 percet.

- IV. A 10. táblázatban bemutatott adatok egyértelműen mutatják, hogy a hordozón stabilizált királis módosító nem biztosít megfelelő reakciósebességet és az ee értékek is igen alacsonyak. Annak eldöntésére, hogy hól helyezkedik el a Pt nanorészecske és a környezetében stabilizált királis módosító, célszerű lett volna több olyan mérés végzése is, amelyben a folyadékfázis is tartalmaz királis módosítót. Egyébként az irodalmi adatok áttekintését követően jelöltnek látni kellett volna, hogy ebben a reakcióban csak a hordozó felületén elhelyezkedő platinának lehet szerepe, tehát teljesen feleslegesen erőltette olyan rendszerek vizsgálatát, amelyek eleve nem adhatnak jó eredményt, mivel az aktív helyekhez mind a szubsztrátum, mind a módosító csak nehezen fér hozzá. Ebben a fejezetben a jelölt egy teljesen hamis megállapítást is tett, nevezetesen "A királis módosító immobilizálása a szabad módosító alkalmazásához képest előnyösebbnek bizonyult". Ehhez a megállapításhoz több hivatkozást is megemlít, de ezek jelentős része azonban nem releváns. (lásd 40. oldal, utolsó mondat). Egyébként ennek az állításnak a helyességét a jelölt maga is ellenőrizhette volna, ha a *dihidrocinchonidinnel* módosított katalizátorral végzett kísérleteiben a folyadékfázishoz hozzáadott volna különböző mennyiségű *dihidrocinchonint*. Az eredmény rögtön mutatta volna, hogy a módosító melyik formája működik hatékonyabban az immobilizált vagy a folyadékfázisban lévő. Egyébként hasonló kísérleteket már többen is leírtak az irodalomban, de ezek megismeréséhez jobban el kellett volna merülni a témában. A kapott eredmények láttán nem tudom elfogadni a jelölt azon megállapítását sem, idézem "eredményeink azt is igazolták, hogy a szintetikus Optigel katalizátorhordozóként kedvezően alkalmazható." (35 oldal alulról a 8. sor). Szerintem ez a megállapítás egyszerűen nem igaz.
- V. Jellemző a jelölt munkájára, hogy általában megelégedett a vizsgált jelenség leírásával, de a magyarázatok általában elmaradtak, vagy igen plauzibilisek. Példaként említem - többek között - a hidrotalcit pozitív hatását metanol reformálásában. Ugyancsak a metanol reformálása fejezetben hiányzik annak magyarázata, hogy mitől nő CZA-HTN katalizátor aktivitása a reakció idő növelésekor.
- VI. A hidrotalcit metanol reformálásában mutatott egyik pozitív hatása abban nyilvánult meg, hogy jelentősen lecsökkentette a képződött CO mennyiségét. Ez igen érdekes eredmény, de a jelölt nem törekedett a jelenség felderítésére és pontosabb értelmezésére.
- VII. Végezetül idevonatkozóan megemlítem, hogy a kutatási monokultúra (acetilének és olefinek hidrogénezése) szinte kizárólagos alkalmazása nem csak a jelölt hibájának tulajdonítható, hanem mindazoknak, akik a jelölt tudományos karrierjét egyengették, de nem próbálták arra ösztönözni, hogy a kutatás során a változatosságra való törekvés is igen fontos, ez az egyik legnagyobb mozgatóerő az alkotó és innovatív tudományos tevékenység kiteljesedésében.

2) Kísérlettechnikai ellentmondások és módszertani hiányosságok.

- I. Nem világos számomra, hogy a 3. ábrán bemutatott berendezés miként biztosította a reakció közbeni mintavételt. Milyen volt a folyadék fázis aránya a reaktorban? Hogyan akadályozta meg a katalizátor szemcsék kiválását az üvegedény falán?
- II. Nem tesz említést a dolgozatban, hogy milyen módszereket alkalmazott a diffúziógátlás kimutatására, illetve megakadályozására.
- III. Hogyan lehet megbízhatóan összehasonlítani hordozós Pd katalizátorokat, ha azok fémtartalmában igen jelentősek a különbségek (Pd-MCM-4 (0.5 %), Pd-MCM-1 (1.39 %), Pd-MCM-2 (5.85 %), Pd-G1 és analógjai (37%)?
- IV. Nem található a disszertációban a reakciók reprodukciójára vonatkozó adatok. Ennek tükrében például nem tudom eldönteni, hogy a 10. táblázatban a toluolra kapott 3 órás reakcióidő mennyire

megbízható adat a többi oldószerhez viszonyítva, ahol ezek az idők jelentősen meghaladják a 10 órát is.

- V. Több esetben is megfigyelhető volt, hogy a kinetikai görbéken nincsenek mért kísérleti pontok kis konverzió értékeknél (6., 7. ábra). A kis konverzióknál kapott eredményekből meg lehetett volna különböztetni az elsődleges és a másodlagos reakciótermékeket, azaz nem kellett volna spekulatív fejtegetésekbe bocsátkozni.
- VI. Egyes esetben megfigyelhető volt, hogy a termék szelektivitások különböző konverzió értékeknél lettek összehasonlítva (8. és 9. ábra). Ezért nem mond sokat a 2. táblázat összehasonlítása sem (78-79 vs. 40 % konverzióknál mért szelektivitások). Ezek igen jelentős hiányosságok.
- VII. Módszertanilag erősen kifogásolható a nagymértékben eltérő palládium tartalmú katalizátorok összehasonlítása során alkalmazott általános megközelítés. A folyadékfázisú mérésekben a jelölt általában fix oldószer térfogatot és egy meghatározott fix katalizátor mennyiséget alkalmazott 5-25 mg között. A reakciókban változtatta a szubsztátum:Pt arányokat. Ez viszont azt eredményezhette, hogy az egyes kísérletekben a folyadékfázis térfogata nem volt állandó. Célszerűbb lett volna szisztematikusan vizsgálni az egyes szubsztátumok koncentráció változásának hatását konstans folyadék térfogat mellett. Ez lényegesen megbízhatóbb kinetikai információt eredményezett volna. Ezáltal több lehetőséget lett volna az egyes acetilén származékok közötti kinetikai viselkedésbeli különbségek feltárására. Ezzel jelentős mértékben növelni lehetett volna a munka tudományos értékét.
- VIII. A jelölt a kezdeti sebességek mellett megadja a TOF értékeket is. A diszperzitás értékek számításához a TEM adatokat használta. Lényegesen pontosabb eredményt lehetett volna kapni, ha CO kemisorpció méréseket is alkalmazott volna. Az előbb említett hiányosságnak tulajdonítom, hogy a TOF értékek alkalmazása nem minden esetben adott megbízható összefüggéseket. Például a 8. táblázatban a TOF értékekben szinte minimális az eltérés, viszont a konverzió értékek 23,8-23,9 % -ról 4,2 % -ra csökkentek. A 22. táblázatban három különböző acetilén származék különböző S:Pd arányoknál kapott kezdeti sebességi és TOF adatai vannak összehasonlítva. Az S:Pd arány növelésekor a kezdeti sebesség minden esetben jelentősen csökkent, ez teljes mértékben érthető. Viszont a TOF értékekben hól növekedés, hol csökkenés látható, ez viszont érthetetlen, hiszen a katalizátor tömege minden esetben megegyezett.
- IX. A jelölt több esetben is hangzatos, de nem helytálló megállapításokat tesz. Például, nem állja meg a helyét az a megállapítás sem, mely szerint "a reakció előrehaladása során mindkét katalizátor estében a reakciósebesség csökkenését tapasztaltuk, amely az aktív helyek számának csökkenésére utal (61 oldal, első mondat). A megállapítás a 29 és 30. ábrán bemutatott kinetikai görbékre vonatkozik. Ezek a görbék nem az aktívhelyek számának csökkenésére, hanem tipikus első rendű kinetikai viselkedésre utalnak. Nagy különbség!!!
- X. A jelölt helytelenül alkalmazza a monodiszperz kifejezést. Ezzel kapcsolatban a következőket írja a 33. oldalon: "A Pt-M minta fémtartalmának monodiszperz jellegét igazolta, hogy a Pt részecskék 70 %-a a 0,6-1,2 mérettartományba esett." Viszont az idevonatkozó 14. ábra nem mutatja a monodiszperz jellegét egyik katalizátorra sem (Pt-M, Pt-O).
- XI. A 35. oldalon a következő olvasható: "A PtO mintára számottevő oldószerhatást nem mutattunk ki.....". A valóság viszont az, hogy a 90-100 % konverzió eléréséhez szükséges reakcióidő 30, 3 és 22 óra volt etanolban, toluolban és tetrahidrofuranban (lásd 10. táblázat). A különbség igen jelentős, tehát volt oldószerhatás.

- XII. A PdG1-PdG3 katalizátorokat a jelölt a reakció előtt 298 és 473 K-en kezelte elő. Ez az előkezelés jelentős aktivitásbeli különbségeket eredményezett (43. ábra). Azonban az idevonatkozó magyarázatok (89. oldal) nem meggyőzőek, nincsenek kísérleti eredményekkel bizonyítva.
- XIII. A 54. ábra eredményeit a jelölt az alábbi módon értelmezte: " Mindkét reaktáns hidrogénezése állandó sebességgel ment végbe, amely arra utal, hogy a Pd/GO minta jelentős felületi fémtartalommal rendelkezik és aktív centrumai teljes mértékben hozzáférhetőek a reaktánsok számára." Szerintem az eredmény pusztán arra utal, hogy a reakció az adott kísérleti körülmények között a reaktánsokra vonatkoztatva nullad rendű. A fent idézett következtetés bizonyítására további mérési eredményekre lett volna szükség.
- XIV. A 106. oldalon a következő mondat olvasható: "a 62. ábra alapján megállapítható, hogy a reakció sebességét transzportfolyamatok szabályozzák". Idevonatkozó megjegyzéseim a következők: Az eredmények nem a 62. ábrán, hanem a 61. ábrán vannak bemutatva (Okt-4-in hidrogénezése). Az ábrából egyáltalán nem lehet következtetni transzportfolyamatokra. A 61. ábra sajátosságait - azaz a bonyolult kinetikai viselkedést - a jelölt nem elemzi. Számomra nem érhető, hogy miért jelenik meg a reakció kezdetén az S-jelleg. Mi okozhatta a látszólagos auto-katalitikus jelenséget? A jelölt teljesen elsikkad ezen érdekes kinetikai viselkedés fölött. Érdemes lett volna megvizsgálni, hogy a szubsztrátum koncentrációjának változtatásával hogyan módosul ez a szakasz. Ugyanakkor - idekapcsolódóan - a jelölt a következő megjegyzést teszi: "A okt-4-in reakciójában nagyobb mértékű túlhidrogénezés ment végbe (ez igaz), mely feltehetően összefügg a reakciósebesség csökkenésével. Ez a csökkenés azonban a 23. táblázat kezdeti sebesség és TOF adataiból nem látszik.
- XV. A 77. ábrával kapcsolatban a jelölt kijelenti, hogy a "Pd-MCM-3 katalizátoron a végzett reakció sebessége nem változott". Ezzel ellentétben az ábra egyértelműen mutatja, hogy a reakció kezdetén a sebesség jelentősen csökkent, majd ezt követően állt be a nullad reakció rendre jellemző konstans sebesség. A kérdés az, hogy vajon mire utalhat a reakció rend megváltozása a reakció elején. Megmutatkozik-e ez más reakció körülmények (hőmérséklet, S:Pd arány) mellett is? Miért nem veszi a jelölt észre ezeket a jellegzetes kinetikai anomáliákat? Ezek felderítése lett volna igazán érdekes a katalízis tudomány számára.

3) Általános hiányosságok

- I. A jelölt gyakran hivatkozik egy-egy általa észlelt jelenség magyarázatára. Ilyen esetben az olvasó azt gondolná, hogy ezek saját a cikkekben kifejtett nézetek, de sajnos meg kell állapítani, hogy ezek mások megfigyelései, vagy következtetései. Ilyet több helyen is találunk (például a 20. oldal 2. sor, 61 oldal, 8. sor, 35 oldal 14. sor).
- II. A disszertációban több olyan megfogalmazás is található, ami arra utal, hogy a jelölt tárgyi ismeretei is szűkösek. Legyen szabad idéznem a 65 oldal első bekezdését: "Az utóbbi években fokozott érdeklődés kísérte a belső égésű motorok által kibocsátott égéstermékek csökkentésére irányuló módszereket, amelyek közül a *membrán alapú fűtőcellák* kifejlesztése különösen jelentősnek bizonyult". *Membrán alapú fűtőcellák* kifejezést a szakirodalom nem ismer. Ez a megfogalmazás még az "Élet és Tudomány" szinten sem lenne elfogadható. A következő mondat is igen pongyolán van megfogalmazva, idézem: "A hidrogén a *hagyományos módon* történő előállítása azonban nagymértékben energia igényes folyamat, tárolása pedig illékony és gyúlékony jellege miatt veszélyes. A fentiek miatt került előtérbe a hidrogén folyékony üzemanyagokból reformálási reakciókban történő fejlesztése". Meg kell nyugtatnom a jelöltet, nem ezért fejlesztik a különböző reformálási eljárásokat.

- III. A jelölt több táblázatban bemutatott eredményei elemzése során arra hivatkozik (lásd 2, 3, 4, 5 táblázatok) , hogy az általa előállított katalizátorok hatékonyabbnak mutatkoznak, mint más ismert Pd katalizátorok. Az összehasonlításokból azonban szinte minden esetben kimaradt a legfontosabb paraméter, azaz az alkánok képződésének szelektivitása. Ez az a kísérleti eredmény, ami legjobban mutatja a katalizátorok viselkedése és hatékonysága közötti különbségeket. A bemutatott adatokból azonban megállapítható, hogy az alkánok képződésének szelektivitása tekintetében a jelölt katalizátorai nem tekinthetők minden szempontból kiemelkedő tulajdonságúaknak. Tehát nem érzem pontosnak a 21. oldal utolsó mondatát, mely szerint, idézem: " Összességében tehát megállapítható, hogy a fenti reakcióban a Pd-M minták katalitikus aktivitása a Lindlar katalizátorokénál lényegesen magasabb volt, cisz szelektivitásuk pedig jelentősen megközelítette a Lindlar katalizátorét." Ide kíváncszott volna még egy aprócska kiegészítés: *sajnos az alkán képződés szelektivitásában az általunk előállított katalizátorok jelentősen elmaradtak a Lindlar katalizátortól.*
- IV. A disszertáció megfogalmazása is több kívánnivalót hagy maga után, az ábrák és táblázatok számozásában több pontatlanság is található. A mondat szerkesztések gyakran igen nehézkesek.

Összefoglalva az a véleményem, hogy a benyújtott értekezés nem alkalmas arra, hogy a jelölt elnyerje az "Akadémia Doktora" tudományos fokozatot. Egy ilyen fokozat elnyeréséhez a jelöltnek lényegesen több olyan eredményt kellett volna bemutatnia disszertációjában, amire mind a hazai, mind a nemzetközi tudományos közeg jobban figyelne. A jelölt munkássága során a mennyiségre törekedett a minőség helyett. Megítélésem szerint mind az olefinek, mind az acetilének hidrogénezése nem tartozik azon témák közé, amelyekre a nemzetközi érdeklődés az átlagosnál jobban figyelne. Kétség kívül további bizonyítékokat kaptunk arra vonatkozóan, hogy a palládium szinte minden hordozón kiváló katalizátornak bizonyul acetilének szelektív hidrogénezésében, *de ez nem novum*. Azt sem tartom jó megközelítésnek, hogy olyan reakciókban is vizsgálta az általa előállított katalizátorokat, amelyekben eleve nem volt várható jó eredmény. Természetesen lehet ilyen vizsgálatokat végezni, de azoknak nincs helye egy MTA doktori disszertációban.

Ezen túlmenően mind a kísérlettechnikai, a módszertani és az általános hiányosságok tovább erősítették azt a véleményemet, hogy a benyújtott értekezés nem éri el "Akadémia Doktora" tudományos fokozat eléréséhez alapvetően szükséges tudományos színvonalat. Az utóbbi mondatomnak szeretnék megfelelő hangsúlyt is adni, mert szükségét érzem leírni, hogy legalább a mi generációnk tegyen meg mindent annak érdekében, hogy MTA doktori cím megtartsa eddig kivívott tudományos értékét és ne értéktelenedjen el.

Budapest, 2012 február 15.



Margitfalvi József

MTA doktora

