

Bírálat
Mika László Tamás:
„Biomassza alapú platform molekulákelőállítás és alkalmazása”
című MTA doktori értekezéséről

Az értekezés olvasását, korábbi szokásomhoz híven, a végén, az Összefoglalással kezdtem. A tömören, ennek ellenére érthetően fogalmazott két oldalas összeállítás meggyőzött arról, hogy olyan munkával fogok részletesen megismerkedni, amin végigvonul egy piros szál, a vezérvonal, amely jól megalapozza a célokat, és megadja rá az adekvát válaszokat. Bemutatja egy értékes platform molekula, a levulinsav különböző lignocellulóz-alapú biomasszából történő előállítását, annak optimalizált körülményeit. A kijelölt vezérvonalon tovább haladva a Szerző ismerteti új eredményeit egy másik platform molekula, a γ -valerolakton előállítására a levulinsav szelektív hidrogénezésével. Ezeket az eredményeket fokozva az enantiomer tiszta γ -valerolakton szelektív redukciójára fejlesztett ki katalizátorokat, sőt folyamatos eljárást. Végül, a bíráló külön öröme, ismerteti a γ -valerolaktonból előállítható ionos folyadékok moduláris szintézisét és azok felhasználását. Ugyancsak megismerkedhetünk a furfurool homogén katalitikus redukciójával, melynek eredményeként furfuril-alkoholt állít elő. Ilyen megalapozás után komoly várakozással kezd hozzá a bíráló a dolgozattal való alapos megismerkedéshez.

Az értekezés érdemi része 151 oldal terjedelmű, magyar nyelvű, gondosan szerkesztett és nyomtatott munka 115 ábrával és 60 táblázattal, ahol csak néhány ábra már az olvashatatlanságig apró betűit lehet kifogásolni. Az MTA honlapján elérhető, a „Kémiai Tudományok Osztályának a doktori eljárásra vonatkozó követelményei” (https://mta.hu/data/dokumentumok/doktori_tanacs/VII.%20Oszty/Doktori_Ugyrend_VII_Oszty.pdf) szerint „Az érdemi leíró rész terjedelme maximum 150 A4-es oldal.”, így a terjedelem felülről súrolja a megadott maximális értéket. Szerkesztése a hagyományos elveket követi: a 4 oldalas Bevezetést a 27 oldalas Szakirodalmi áttekintés követi. A Célkitűzés és az Anyagok és vizsgálati módszerek rész 1-1 oldal terjedelmű. A mű súlyponti része a 82 oldalas Eredmények és értékelésük rész, amit a már említett Összefoglalás, a 421 munkát felsoroló Irodalomjegyzék, a Tézispontok és az ezeket alátámasztó saját publikációk ismertetése követnek. Külön ki kell emelni a dolgozat elején található részletes Rövidítés- és Jelölésjegyzéket, amelyek jelentősen megkönnyítik a bíráló munkáját.

Az irodalmi összefoglaló első fejezete pontosan megegyezik a dolgozat címével, azzal az eltéréssel, hogy a biomassza alapú a címben egybe, itt pedig kötőjellel van írva. Itt mutatja be a vizsgált vegyületek előállításának eddigi ismereteit 251 irodalom felhasználásával. Szerintem az Eredmények és értékelésük rész néhány fejezete is ide tartozna, ezeket később jelzem. A tömören, de minden lényeges pontot tartalmazó Célkitűzések fejezeten végigvonul a korábban említett piros szál, ami mentén haladva a szerző végzi munkáját. Hiányolom viszont, hogy az „Anyagok és vizsgálati módszerek fejezetet egy oldalra redukálja. 1 oldalba nem lehetett belesűriteni a korábban említett követelményrendszer „megadja az alkalmazott módszerek és értékelési eljárások reprodukálható leírását” kitételnek megfelelő ismertetést. Nem várnám el az alapvető szerves kémiai preparatív módszerek tárgyalását, de a felhasznált vegyületeket, azok származását egy táblázatban összefoglalhatta volna. Ugyancsak szívesen olvastam volna a heterogén katalitikus redukció kivitelezésére használt H-Cube® és H-CubePro® folyamatos áramlásos hidrogénező reaktorról, ami itt említésre sem kerül, ha már jutott hely a „...a tea és kávé minták saját fogyasztás maradékai voltak...” közlésére. Egy „Függelék” erre jó lehetőség lenne.

Az eredmények és értékelésük a nagyon informatív 4. ábra szerint halad. Biomassza hulladékból kiindulva vizsgálja a levulinsav, ebből pedig a γ -valerolakton előállítását. Bemutatja a közvetlen oldószerként történő alkalmazás mellett az ionos folyadék előállításban történő felhasználást, és a termékek alkalmazási lehetőségeit. Mivel a biomasszából előállított furforol előállítás ismert eljárás, itt csak ennek átalakítását tanulmányozza furfuril-alkohollá. Az egész fejezet tükrözi a szerző hozzáértését, hatalmas munkát takar az átalakításhoz szükséges katalizátorok előállítása, tesztelése. Megítélésem szerint mindezek akkor is „átjöttek” volna, ha kicsit tömörebben fogalmaz, néhány mérési eredményt kihagy, és nem itt pótolja be az irodalmi összefoglalás és anyagok és módszerek hiányzó részeit. E fejezet eredményei közül kiemelkedőnek tartom a γ -valerolaktonban végzett karbonilezési reakciók, az aszimmetrikus hidroformilezés és az aminokarbonilezés során elért eredményeket. Meggyőződésem, hogy nemcsak a téma iránti személyes szimpátia teszi kimagasló helyre a γ -valerolakton alapú ionos folyadékok előállítását és jellemzését, alkalmazását hidrogénezési és Ullmann-típusú kapcsolási reakciókban: enzimkatalizálta reakciókban magam is szívesen kipróbálnám azokat.

Megjegyzéseim.

- A dolgozat gondosan szerkesztett munka, de nem hibátlan, néhány zavaró szerkesztési, elírási hiba ebben is előfordul.
- A 2. oldal utolsó előtti sorában szerepel a „furfurol” szó és rövidítése a (FAL). Közvetlenül alatta, a 2. ábrán (és később a 4. és 30. ábrán) az angol változat, a „furfural” van megadva.
- 4. oldal: „... az Egyesült Államok ...megművelt földterületének 214%-án kellene kukoricát termelni.” Ez fizikai képtelenség. *'A jelenleg művelte földterület több mint kétszeresére lenne szükség'* változat talán jobban kifejezné a mondanivalót.
- Nem szulfonált (20. táblázat, 60. oldal) és nemszulfonált (46. ábra, 61. oldal), 4-hidroxivalériánsav (10. oldal) írása.
- Ha már említi a furfurol 1831-es első izolálását, kitérhetett volna az egykori Péti Nitrogénműveknél már az 1950-es években működő furfurol üzemre is, ahol mező- és erdőgazdasági hulladékok pentóz frakciójának savkatalizált dehidratálásával állították elő a furfurolt.
- Megítélésem szerint a rendkívül nagyszámú mérés csökkenthető lett volna a több paraméteres kísérleti tervezés módszerével.

Kérdéseim.

- Hogy kapta a 2. táblázat adataiból a kőolaj esetében a C:H arányra a 7,1-es értéket?
- Tudatos volt-e, s ha igen, mivel indokolja a 3. táblázatban az irodalmi adatok között két, saját, a tézispontok alátámasztására is felhasznált publikáció (105, 107) eredményeinek megadását?
- Az irodalmi összefoglalás 38. oldalán megtudhatjuk, hogy a furfurol (aminek előállításával nem foglalkozik) világpiaci ára kb. 1000 USD/t. Mennyi lehet a γ -valerolakton ára, ha a lehetséges alkalmazások között a gyújtófolyadék is szerepel (25. ábra)?
- Mivel nincsenek megadva az általános eljárások, a táblázatok adataiból kell összeszedni és összehasonlítani a reakciókörülményeket. A 15. táblázat szerint a növényi eredetű szubsztrátumokból 400 mg-ot használt. Az állati eredetűeknél, a 16. táblázatban ez miért nincs feltüntetve? A hulladékok átalakításánál (19. ábra) szintén nincs feltüntetve, csak a szövegből derül ki, hogy 500 mg szárazanyag-tartalmú mintával dolgozott. Mi a növelés indoka?

- „a reakcióhoz 10 mL 2 M H₂SO₄ oldatba 500 mg szárazanyag-tartalmú mintának megfelelő nedves minta került, a víztartalom nem okozott olyan mértékű savkoncentráció csökkenést, ami hozamváltozáshoz vezetne.” – írja az 55-56. oldalon. Sok esetben ez így van, de nagyobb víztartalmú hulladékoknál ez okozhat hozamváltozást. A 90,1 % víztartalmú banánhéjnal például (ahol 5050 mg-ot kell bemérni 500 mg száraz anyaghoz) az ezzel bevitt 4550 mg víz már kb. 1,4 M-ra csökkenti a kénsav koncentrációját. A 33. és 36. ábra szerint a bemutatott különböző egyedi szénhidrátok esetén a változások eltérőek. A legkisebb a cellulóznál, ebből 25,5 %-ot tartalmaz a banánhéj (19. táblázat). Fenntartja-e, hogy a biomasszával bevitt víz koncentráció/hozam csökkentő hatása elhanyagolható?
- Általános környezetvédelmi szempontból (nem gazdaságossági számításokra, életciklus elemzésre gondolok) hogyan ítél meg egy olyan eljárást, amiben 10 mL 2 M H₂SO₄ felhasználásával 500 mg szárazanyag-tartalmú mintákból mikrohullámú melegítés mellett is csak 25 % értéknövelt anyag, levulinsav nyerhető ki?

Tézisfüzet.

A tézisfüzet műfaját tekintve is más, mint az értekezés. Nem kellene például 3 oldalas Bevetés 25 irodalommal, ami – hasonlóan a Célkitűzésekhez - szinte szó szerint megegyezik a dolgozatával. Az „Anyagok és kísérleti módszerek” rész egy az egyben azonos a dolgozatban közöltekkel. Nem vagyok híve annak, hogy az alkotó képességük csúcán levő kutatókat az MTA doktori cím megszerzéséhez egy külön dolgozat megírására kényszerítenek – nekem sokkal szimpatikusabb egy tézisszerű összefoglaló publikációkkal alátámasztva -, de ha ez az előírás, annak feltételeit illik betartani és betartatni.

Maguknak a tézispontoknak a megfogalmazása tömör, egyértelmű, lényegre törő, mindegyik esetben rangos publikációkkal kellően alátámasztott, amelyekben megtaláltam az új megállapításokat. A 2-6. és 8-10. tézispontot változtatás nélkül elfogadom.

Az 1. tézispont második mondatát „Igazoltam, hogy sósav alkalmazása esetén a növényi eredetű szénhidrátok átalakítása során minden esetben, az állati eredetű szénhidrátok átalakításánál a kitin kivételével, magasabb termék hozamok érhetőek el.” nem tudom elfogadni, mert annak újdonságtartalmát maga a szerző cáfolja korábban (46. oldal): „Az irodalmi adatokkal összhangban¹⁹ sósav jelenlétében, egyébként azonos körülmények között nagyobb termékhozamok érhetőek el, azonban a sósav alkalmazása jelentősebb környezeti

kockázatot jelenthet, így használata kerülendő.” A 19-es publikáció egyébként a szerző és munkatársai kiváló, több mint 100 oldalas összefoglaló munkája.

A 7. tézispont esetében a legnagyobb problémám az, hogy annak megállapításai nem esnek rá a bíráló elején említett vezérvonalra, piros szálra, ami végigvonul a dolgozaton. Sehol nem foglalkozik a termékek izolálásával, a dolgozat szempontjából a későbbiekben nincs jelentősége, hogy a képződő biner elegyek zeotróp elegyek vagy sem. Ráadásul egy, a jelölt társszerzőségével készült korábbi, jelen dolgozatot nem érintő közlemény (Green Chem., 2008, 10, 238–242) utolsó fejezetének legutolsó mondata, mely a γ -valerolakton és a víz szeparációjával foglalkozik, így hangzik: „Noazeotropformation was observed.” Ugyanakkor nem akarom kétségbe vonni a végzett munka többi részének tudományos jelentőségét, így a „ γ -valerolakton – víz” rendszer kivételével a többi rendszerre vonatkozó megállapításokat elfogadom.

PhD fokozata megszerzése után a szerzőnek 30 nemzetközi folyóiratban megjelent közleménye van. MTA doktori értekezése elkészítéséhez 19 magas impakt faktorú közleményt használt fel, ezek 2012 és 2018 között készültek. Elmondható tehát, hogy a szerző nagyon termékeny időszakot tudhat maga mögött.

Összefoglalva megállapítom, hogy Mika László Tamás doktori munkájának tudományos színvonala, az elért eredmények újdonsága és a szakterület fejlődésére gyakorolt hatása a szakmai követelményeknek messzemenően megfelel. Kifogásaim nagy része inkább formai, mint szakmai jellegű. A tézispontokat, a részben kifogásolt 1. és 7. tézisponttal együtt a szerző saját, új tudományos eredményeinek ismerem el, melyek magas szintű tudományos tevékenységet tükröznek. Javasolom az értekezés nyilvános vitára való bocsátását, továbbá a mű elfogadását, és eredményes védelem esetén az MTA doktora cím odaítélését.

Veszprém, 2019. április 15.



Dr. Gubicza László
egyetemi tanár
az MTA doktora (kémia tudomány)