

Tuba Róbert „Újgenerációs, ruténiumalapú olefinmetatézis katalizátorok szintézise és alkalmazása zöld kémiai eljárásokban” c. MTA doktori értekezésének bírálata

Érdeklődéssel vettem kezembe Tuba Dr. DSc címért benyújtott disszertációját, hiszen a „metatetikus” reakciók mindenképpen egy kiemelten fontos területet képviselnek. Nagyjából képből vagyok Jelölt tudományos karrierjével kapcsolatban, hiszen anno Ungvári Ferenc prof. mentorálása mellett készített PhD értekezését is bíráltam. A dolgozat nyilvánvalóan egy rövidített verzió (97 oldal), amire majd még kitérek.

Rögtön meg kell állapítanom, hogy az érdekes téma ellenére, az értekezés némiképp furcsa felépítésű. A szokásos Bevezetés, Irodalmi rész, Kísérleti rész (eredmények), Kísérletek részletes leírása, Összefoglalás/Tézisek, Irodalomjegyzék helyett Célok, Szakirodalmi eredmények, Kísérleti-rész, Eredmények és értékelések, Összefoglalás, Irodalomjegyzék szerepel. Ráadásul a beékelte Kísérleti rész csak metodikai elemeket tartalmaz.

A célok megfogalmazásából kiderül, hogy a tanulmány a katalízis és a műanyagok szintéziséhez kapcsolódik.

A 8 oldalas irodalmi áttekintés jól összefoglalja a szükséges háttérismereteket: a metatézis típusokat és a Grubbs-katalizátorok generációit. Viszont az 1. táblázatot jelenlegi formájában nem tartom szerencsésnek. Ugyanis a „fémkomplexek aktivitása különböző funkciócsoportokat tartalmazó vegyületekkel szemben” semmitmondó. A szerves savak, alkoholok/víz, oxovegyületek, savszármazékok milyen reakcióiról van szó? Érdekes példa a RCM-re a hepatitis ellenes szer szintézise. Van-e más gyógyszeripari példa metatézisekre? Az 5. ábra kiemelten fontos ui. bemutatja a Ru-komplexek evolúcióját. Egy triciklohexil-foszfin ligandot tartalmazó származék is szerepel. Vannak-e más P-ligandot tartalmazó analógok? A karbénligandumok tárgyalásánál említendő lett volna, hogy ezek elektronszextettes speciesek. További gyűrűs aminokarben ligandumokat mutat be a 8. ábrán. Azt írja, hogy „5 Komplexet a Bertrand-csoporttal egy időben publikáltuk.⁴⁶⁻⁴⁹”. Azonban a jelzett referenciákból nem derül ki, hogy melyik saját közleményre gondolt, ill. melyik a „párhuzamos” G. Bertrand cikk. A felvetett kérdésekből is következik, hogy jelen bíráló egy részletesebb Irodalmi részt is el tudott volna képzelni. Némiképp menti jelöltet, hogy a saját eredmények tárgyalásánál – amit a 13 cikk egyenkénti, vagy összevont ismertetésével végez, bőven vannak még háttérismeretek. Egyben. ez utóbbi megoldás problémát is jelent. ui. pl. az „5.1.1 Polipenténamerek szintézise gyűrűnyitó metatézis polimerizációval” fejezetben nagyon nehéz rájönni, hol a határ az irodalmi felvezetés és a saját eredmények között. 2,5 lap után kezd el Jelölt többszám első személyben („vizsgáltuk”) beszélni. Így pl. nem derül ki, hogy a 2. táblázat irodalmi vagy saját adat? A 3. táblázatban (és későbbiekben is) szükségtelen a konverziókat tizedes pontossággal

megadni. Nagyon jó lett volna a **G1**, **G2** és **G3** katalizátorokkal kapott eredményeket egy táblázatban összefoglalni, hogy az olvasó könnyebben levonhassa a következtetéseket. Mindenesetre egyértelmű a katalizátor aktivitásának, koncentrációjának és a hőmérsékletnek a hatása az egyensúly helyzetére és a polimer molekulatömegére.

Az 5.1.2 alfejezet a ciklopent-3-én-1-ol ROMP-ját tárgyalja. Valójában 17 különféle ciklopentén-származék közül választották ki a modellvegyületet, ami számítások alapján a legnagyobb gyűrűfeszültséggel, és így reakcióképességgel rendelkezik. A ciklopentén és a ciklopent-3-én-1-ol **G2** és **HG2** katalizátorok jelenlétében végzett metatetikus polimerizációjának összehasonlító eredményeit Jelölt a 4. táblázatban foglalta össze. A 2. monomerrel hatékonyabb volt a metatézis polimerizáció (MP).

Figyelemre méltó, hogy a ciklopentenol ROMP-jával levezethető makromolekula másképpen, a hepta-1,6-dién-4-olból is megkapható dién-metatézis polimerizációval (ADMET). A reakciót gloveboxban hajtották végre. Felvetődik a kérdés, hogy a többi, a jelölt által végzett metatézis reakció is hasonló technikai hátteret igényel?

A következőkben (5.1.3) szililoxiciklopentének ROMP-ját vizsgálták önmagukban, majd kopolimerizációban azzal a céllal, hogy újrahasznosítható gumigyártásban hasznosítható elasztomerekhez jussanak. Felvetődik a kérdés, hogy mi lenne az újrahasznosítás lényege? Felderítették a korábbiakkal azonos körülmények között végzett MP-ban képződő kopolimer szerkezetét.

Ezután érdekes gyűrűbővítő olefinmetatézis polimerizációt alkalmazva Jelölt gyűrűs polipenténamerekhez jutott. Visszanyerés szempontjából fontos eredmény a szilícium-dioxid-hordozós Ru-katalizátorok alkalmazása.

Jelentős eredménynek tartom a hexán-1,6-diol és 1,3-butadién szintézisét ciklopentadiént is tartalmazó melléktermék frakcióból ROCM- és CM-reakciókkal. Azonban ezek az átalakítások egyrészt – a körülményektől függően – termékelegyekhez vezetnek, másrészt bonyolítja a helyzetet, hogy külön kellett analizálni a gáz- ill. folyadékfázist. Három konjugált telítetlenséget tartalmazó C₁₇-karbonsav-észterből is hexán-diolhoz és más származékokhoz jutottak metatézist is magába foglaló átalakítás sorozattal. A kérdés csupán az átalakítások szelektivitása, ill. hatékonysága. Jelen bíráló számára a 6. táblázat adatai nem egyértelműek, ui. a **65**, **59** és **66** termékek %-os részaránya összesítve akár 200%-nál is több.

A következőkben új típusú ionos jelleggel bíró gyűrűs alkil-aminokarbén katalizátor-komplexek kifejlesztéséről számol be Jelölt. Maga a szintézis is meglehetősen igényes munka. Két esetben röntgenszerkezetről is hallhatunk. A 60. oldalon azt olvashatjuk, hogy egy adott RCM átalakításban **77** és **78** katalizátorok hasonló aktivitást mutatnak, amely valamelyest

nagyobb volt, mint a referencia **HG2** katalizátoré. Véleményem szerint azonban az igazi eredmény az, hogy az új komplexek akár levegőn is szűrhetőek, ill. kezelhetőek. Általában kisebb katalizátor-koncentráció is elegendő. A 7. táblázat alatt 0,05 m% szerepel. Ez igaz? Vagy esetleg 5%-ról van szó?

Egy nagy ugrással a Ru-komplexek hidrogéntároló-rendszerekben való alkalmazásánál találjuk magunkat. Az „ammónia-borán”-nak nevezett anyagot sikeresen dehidrogéneztek **78** és **80** katalizátorokkal, sőt az **Y**-zeolithordozós verzióban még hatékonyabb volt a hidrogén felszabadulás. Végső soron azonban itt is felvetődik a hatékonyság, ill. a gyakorlatban való alkalmazhatóság kérdése.

Jelölt ezután visszatér az új típusú alkil-aminokarbén Ru-komplexek szintézisére. Ezúttal áthidalt (Jelölt szerint „kettős gyűrűs”) N-heterociklusos karbén scaffold bevezetésével jutott új komplexekhez. Az öt új potenciális katalizátort jellemezte és tesztelte. Az új komplexek a különböző körülmények között megvalósított, általánosan használt RCM modellreakcióban változó aktivitást mutattak.

Végezetül izomerizációs metatézis reakcióban tesztelte Jelölt a katalizátorokat.

Egy pár szó a helyesírásról és a stílusról. Egybe- ill. különírás és kötőjel használat:

- „funkciós csoportokat”, „dién metatézis”, „bisz-karbén komplex”, „bisz-karbén (**103**) komplex”, „propilén mól száma”, „fosszilis alapú” → egybe írandó
- „kettőskötés izomerizáló”, „katalizátor koncentráció” → kötőjellel írandó
- „katalizátorrendszerek”, „ciklopenténszármazékok”, „metatéziskatalizátor”, „ruténiumkatalizált”, „katalizáto-szennyezéstől”, „metatézispolimerizáció” → kötőjellel írandó

„A **6** polimerizációit” (és rengeteg hasonló) formulával kapcsolatban: egyrészt nem kell névelő, másrészt: helyesen „**6** vegyület polimerizációit”. Ez a helytelen írásmód végigmegy a dolgozaton. Van egyébként „az **17** monomer” is, továbbá „**23**-as monomer”, „**30**-as katalizálás”, stb..

„Pongyola fogalmazás”:


„... nem figyelhető meg az allilkötés dimerizációja a Ru-allilkomplexnél, noha ez a W-komplexnél...” (44. lap).

Összességében nem fér kétség ahhoz, hogy Dr. Tuba Róbert jelentősen hozzájárult új típusú Ru-katalizátorok kifejlesztéséhez és azok különféle metatetikus reakciókban való alkalmazásához. Jelen bíráló hiányolja a „Kísérletek részletes leírása” c. részt, vagy legalább néhány tipikus „Általános előirat” bemutatását, továbbá a megjelent közlemények csatolását. Ugyanis igen fontos lenne annak megfontolása, hogy a katalizátorok előállítása, ill. azok alkalmazása mennyire robusztusak (egyszerűek/iparszerűek), hiszen ez is egy elengedhetetlen

zöldkémiái követelmény. Természetesen a Ru-komplexek mint katalizátorok, önmagukban is mindenképpen nagy jelentőségnek örvendenek. Elismerést vált ki a bírálóból a nehéz, speciális felkészülést és körülményeket igénylő preparatív munka.

Nyilatkozom, hogy a disszertációban leírtak hitelesek és új tudományos eredményt képviselnek. Az értekezés tézisei nyilvános vitára alkalmasak. Sikeres védés esetén javaslom Dr Tuba Róbert számára odaítélni a DSc fokozatot.

Budapest, 2023 október 17.


Keglevich György, egyetemi tanár, DSc