

Bírálat

Tuba Róbert: „*Újgenerációs, ruténiumalapú olefin metatézis katalizátorok szintézise és alkalmazása fenntartható kémiai eljárásokban*” című doktori értekezéséről

Tuba Róbert MTA doktori értekezésében a 2013-2023 időszakban elért kutatási eredményeit foglalta össze. A metatézis katalizátorok fejlesztése és alkalmazási lehetőségeinek feltárása rendkívül időszerű, fontos kutatási terület, mert ezek az új kémiai módszerek, eljárások nagyban segíthetik környezetkímélő, fenntartható kémiai technológiák kidolgozását, a környezetre veszélyes és egyre nagyobb mennyiségben felhalmozódó polimer hulladékok lebontását, hasznos vegyipari intermedierekké alakítását. A Jelölt által a közelmúltban és jelenleg is vizsgált és fejlesztett ruténiumalapú metatézis katalizátorok és azok tesztelési kísérletei jól illeszkednek Tuba Róbert korábbi, Grubbs-csoportban végzett kutatásaihoz. E két kutatási periódus összefoglalását olvashattam a doktori disszertációban.

Jelölt az általa elért új tudományos eredményeket 97 oldalas dolgozatban mutatta be, és 13 oldalas tézisfüzetben összegezte. A dolgozat felépítése arányos, a célkitűzések (3 oldal), a szakirodalmi háttér (8 oldal) és a kísérleti módszerek (2 oldal) rövid ismertetése után az új tudományos eredmények kifejtését 59 oldalnyi terjedelemben mutatta be, amit az összefoglalás (3 oldal), irodalomjegyzék (13 oldal), a dolgozat írásához felhasznált saját közlemények jegyzéke (2 oldal) és a köszönetnyilvánítás (1 oldal) követ.

Megjegyzendő, hogy a szakirodalmi összefoglaló csak a téma megértéséhez szükséges általános ismereteket, előzményeket foglalja össze, az egyes kutatási eredményekhez szorosan kapcsolódó szakirodalmi háttérrel mindig az adott új felismeréseket tárgyaló fejezetekben ismerteti a szerző. Ez a megoldás segíthetné a konkrét kutatási probléma és szakirodalmi előzményei közötti kapcsolat bemutatását. Azonban sokszor nem sikerült egyértelmű fogalmazással, illetve a szöveg megfelelő tördelésével jól elkülöníteni a szakirodalmi ismereteket és a saját munka leírását (pl. 51-52. oldalon). Jó lett volna, ha a szakirodalmi háttérinformációkat más szedéssel (pl. dőlt betűk) írja, illetve a saját munkát ismertető részt nem sorfolytonosan, hanem új bekezdésben kezdi leírni. Ezeket a formai problémákat leküzdve azonban *megállapítható, hogy a dolgozat számos új, széleskörű gyakorlati alkalmazásra is alkalmas tudományos eredményt tartalmaz.*

Bírálóként le kell írjam, hogy a dolgozat, mint írásmű nem könnyű olvasmány. A számos új felismerés, tudományos eredmény prezentálásának fényét kicsit csökkenti a többször is előforduló magyartalan

fogalmazás (néhány példa: 15.old.: „.....aminocsoportok kissé σ -elektronshívó és erősen π -donor jellege miatt...” helyesen:.... aminocsoportok **kis** σ -elektronshívó és erősen π -donor jellege miatt...; 17. old.: „Az ilyen nagy olefinmetatézis-aktivitást már lehetőséget teremt...” helyesen: Az ilyen nagy olefinmetatézis-**aktivitás** már lehetőséget teremt...; 29. old.: „A G2 és HG2 katalizátor által megvalósított.” helyesen: A G2 és HG2 katalizátor(ok) **jelenlétében** megvalósított; 30. old.: „Az entrópia 1,68 J/mol K (0,4 cal/mol K) eltérést mutatott a két monomer gyűrűnyitási polimerizációs entrópiájában” helyesen: Az entrópia eltérést mutatott a két monomer gyűrűnyitási polimerizációs **reakciójában**).

Zavaróak voltak az egyes szám/többszám egyeztetési hibák egy mondaton belül (pl. 31. old.: „A **9**-es polimerek nemcsak ROMP-reakcióval, hanem aciklusos dién-metatézispolimerizációval (ADMET) is előállítható hepta-1,6-dién-4-olból (**13**).”, helyesen: A **9**-es polimerek nemcsak ROMP-reakcióval, hanem aciklusos dién-metatézispolimerizációval (ADMET) is **előállíthatók** hepta-1,6-dién-4-olból (**13**).; 52. oldal, alulról 4. sor: „megfigyelhetőek volt”, helyesen: **megfigyelhető** volt), a névelő helytelen használata (pl. 49. old.: „Valójában némi nem reagált **42** mellett a butadién (**51**), az penta-1,4-dién (**54**) és az hepta-1,3,6-trién (**48**) képződését tapasztaltuk közepes hozammal (5. táblázat).”, helyesen: Valójában némi nem reagált **42** mellett butadién (**51**), penta-1,4-dién (**54**) és hepta-1,3,6-trién (**48**) képződését tapasztaltuk közepes hozammal (5. táblázat).).

A dolgozat 5. fejezete ismerteti részletesen az elért új tudományos eredményeket. Ezek egy része (5.1. fejezet) a Robert H. Grubbs (USA) által vezetett kutatócsoportban született. Jelöltnek a kísérleti munkában és az eredmények értékelésében betöltött döntő szerepét bizonyítja, hogy a kapcsolódó publikációkban (K1-K5) Tuba Róbert minden esetben első szerző.

Az 5.2.-5.3. fejezetekben összefoglalt eredmények döntően a Jelölt által Magyarországon vezetett kutatócsoport kísérleti munkáján alapulnak, a kapcsolódó publikációk társszerzői névsora egyben bemutatja Jelölt iskolateremtő tevékenységét is (K6-K13 közlemények).

Nagy segítség volt a bíráló számára az új eredményeket tartalmazó saját közlemények külön felsorolása és az, hogy az 5. fejezet minden alfejezetének címénél jelezte, hogy az alfejezetben tárgyalt eredmények melyik publikációhoz kapcsolódnak. Így az eredeti közleményekben, illetve azok supplement-jében utána lehetett nézni a részletes kísérleti adatoknak.

Tuba Róbert új tudományos eredményeit tézisszerűen a dolgozathoz kapcsolódó téziszüzetben ismerteti. Ebben három nagy egységre bontva tárgyalja az eredményeket. Ezek a következők:

1. Új szintetikus irányok kasszikus, N-heterociklusos (NHC) ruténium olefinmetatézis katalizátorrendszerek alkalmazásával.

2. Újgenerációs gyűrűs (alkil)(amino)karbén (CAAC) olefinmetatézis katalizátorok fejlesztése
3. Újgenerációs biciklus (alkil)(amino)karbén (BICAAC) olefinmetatézis katalizátorok fejlesztése és alkalmazása

A fenti pontok alfejezeteiben összefoglalt új tudományos eredményeket Jelölt saját tudományos eredményeinek ismerem el.

(Megjegyzendő, hogy az első fejezet alfejezeteinek számozása nem pontos (nem 2.1.1, 2.1.2., stb., hanem 3.1.1., 3.1.2., stb.).

A tudományos eredményeket bemutató közlemények nagy és kimagasló impakt faktorú folyóiratokban jelentek meg és külön kiemelendő, hogy egy USA szabadalom is született az új felismerések nyomán (K4), melyben Jelölt és R.H. Grubbs a két feltaláló.

A dolgozat olvasása közben az alábbi megjegyzések, kérdések merültek fel bennem, melyre tisztelettel várom Jelölt válaszát.

1. 27. oldal, 12. ábra feletti két sorban azt írja: „...jól definiált szerkezetű poli(vinil-alkohol) (PVA) (9) kopolimerszármazékok...”. Véleményem szerint ez a fogalmazás azt sugallja, hogy a 9 képletű vegyület PVA. A korrekt vegyületnevet a 30. oldalon közölte: „...poli(vinil-alkohol-*alt*propenilén) (9)”, jó lett volna, ha ezt írja le a 27. oldalon is.
2. 36. oldal, 20. ábra: Az ábrán feltüntetett reakciók közül a ciklopenténszármazékokból indulókat számításokkal is magyarázza, a **25** \rightarrow **24**, illetve **27** \rightarrow **26** reakciók sikertelenségét tényként közli, magyarázat nélkül. Mi lehet az oka, hogy ezekben az esetekben az ADMET reakció nem működött?
3. 50. oldal, 32. ábra aláírása: Nincs olyan vegyület, hogy „bután-1,6-diól prekursor”, az **50** képlet az 1,6-diacetoxi-hexa-2,4-dién szerkezetet mutatja.
4. 50. oldal alján ezt írja: „Ha a **42** tandem ROCM–CM reakciókat sztöchiometrikus vagy kis mennyiségű keresztkapcsoló ágens (**43** - **45**) jelenlétében hajtjuk végre, hosszabb reakcióidő alatt oligomerizáció tapasztalható, és egy oldhatatlan szilárd anyag is képződik, néhány másodlagos metatézis termék és ciklohexa-1,4-dién (**55**) mellett.” Meg tudták állapítani, hogy mi volt ez a szilárd anyag?
5. 52. oldal, 34. ábrán feltüntetett termelési adatok (**65** (99%) + **59** (53%) + **66** (94%)) mire vonatkoznak pontosan? A kiindulási **58**-ra vagy **44**-re számított értékek?
6. 58. oldal, 38. ábra szerint a **72** nitrovegyületet Béchamp-redukcióval alakították aminná (**73**). Ez a redukció, bár jól működik, de egyáltalán nem mondható környezetkímélő redukciós módszernek.

Nem lehetett volna ezt a reakciót a dolgozat szellemének megfelelő korszerűbb, környezetbarát katalitikus eljárással megvalósítani?

7. 62. oldal 7. táblázat alsó három sorában a **78, 79, 80** számú katalizátorokkal megvalósított reakciók eredményeit összegzi. Mivel magyarázza a **78** és **80** katalizátorok hatékonyságában mutatkozó nagy különbséget? A fenti katalizátorokból alkalmazott 4,2 mol% mennyiség elég nagy, ezért felvetődik a kérdés: megoldható lenne a katalizátorok visszanyerése a vizes alkoholos oldatokból?
8. 67. oldal 47b. ábrához kapcsolódóan azt írja: „Megállapítottuk, hogy a heterogenizálásnak köszönhetően az **Y-80** katalizátor akár tízszer is újrahasznosítható 0,5 mol%-os katalizátorterhelés mellett az nH₂/nAB-arány jelentős csökkenése nélkül.” Ez az ábrán jól látható (narancsszínű oszlopok) de az azonos mennyiségű hidrogén felszabadításához szükséges reakcióidő a visszaforgatások során jelentősen nő (6 percről 180 percre, kék négyzetek). Ezt mivel magyarázza?
9. A 69. oldal 49. ábrán feltüntetett reakciósor második reakciójában miért volt szükség 2 ekvivalens LDA (és 2 ekv. MeI) használatára egy metilcsoport beviteléhez?
10. A 77. oldal 13. táblázatban bemutatja, hogy az etilén tisztasága nagy hatással volt az oktadec-1-én (**107**) ISOMET reakciójára. Vizsgálták az etilén tisztaságának hatását a dolgozatban korábban tárgyalt reakciókban is?

Tuba Róbert MTA doktori dolgozatának és téziseinek áttanulmányozása alapján, véleményem szerint, a korábban említett szövegezési pontatlanságok, apróbb elírások sem teszik kétségessé, hogy a műben leírt új tudományos eredmények jelentősen hozzájárulnak a metatézis reakciók működésének jobb megértéséhez. A Jelölt által kifejlesztett új katalizátorok számos új, gyakorlati szempontból is fontos területen teszik lehetővé ezen reakciók (és katalizátorok) alkalmazását.

Az új tudományos eredményeket összefoglaló téziseket elfogadom és Jelölt saját eredményeinek ismerem el. Javasolom a doktori munka nyilvános vitára bocsátását és sikeres védelem esetén az MTA doktora cím odaítélését.

Budapest, 2023. október 11.



Dr. Faigl Ferenc
a kémiai tudományok doktora,
professzor emeritusz