

Rábai József

„A fluoros kémia születése és fejlődése”

című akadémiai doktori értekezésének bírálata

Rábai József 1991-ben, kandidátusi fokozata megszerzésének az évében, az Exxon Research & Engineering Központi Kutató Laboratóriumába került vendégkutatóként a Horváth T. István által vezetett kutatócsoportba. Feladatuk a metán→metanol katalitikus átalakítás megoldása volt, amelynek fő nehézsége a képződött metanol „leszorítása” a katalizátorról, tovább oxidálódását elkerülendő. Ismert volt, hogy a fluoroalkánok nem elegyednek metanollal, ezért intuitív módon azt gondolták, hogy perfluoralkil csoportokat tartalmazó ligandumokkal lehet a metanolt a katalizátorról leszorítani. Minthogy az is ismert volt, hogy a sokszorosán fluorozott vegyületek fluorkarbon típusú folyadékokban oldódnak jól, várható volt, hogy ilyen közeget alkalmazva, a keletkezett metanol a katalizátorról leválva önálló fázist alkot majd.

Bár az eredeti projektet nem koronázta siker, a munka mégis rendkívül jelentős eredménnyel, a „fluoros kétfázisú koncepció” kidolgozásával zárult, amely a fluoros technológiák széleskörű fejlesztésének alapját, kiindulási pontját adta. Mi sem mutatja ezt jobban, mint a Science-ben 1994-ben megjelent Horváth-Rábai publikáció hatalmas idézettsége (~800!).

A „fluoros” jelző a közegre vonatkozik (a „vizes” analógiájára) és arra utal, hogy egyes fluorozott szerves vegyületek (perfluor alkánok, éterek, t-aminok) korlátozottan elegyednek a szokásos szerves oldószerekkel. Így lehetőség van arra, hogy olyan kétfázisú rendszereket alkalmazzunk a reakcióban és az elválasztás technikában, amelyek közül az egyik sem víz. A hasonló hasonlót old elvet követve, tervezhetjük úgy a reakciónkat, hogy a katalizátor a fluoros, a termék pedig a „hagyományos” szerves fázisban oldódjon. Ha ehhez hozzátesszük azt, hogy a fluoros és szerves fázis magasabb hőmérsékleten, vagy nagynyomású széndioxid atmoszférában elegyedik, még jobban kiemelkedik a módszer jelentősége: a reakció homogén fázisban történik, és lehűtve a komponensek elválaszthatók.

Rábai József disszertációjának címe „A fluoros kémia születése és fejlődése” rögtön arra utal, hogy – a tudományterület rohamos fejlődésének egyik elindítójaként, a Szerző nem csak saját munkáját és annak közvetlen előzményeit ismerteti, hanem kitér a Science cikk megjelenése óta a fluoros kémiában történt legfontosabb eredményekre. A dolgozat első 4 fejezete lényegében a „fluoros kétfázisú koncepció” felfedezésének történetét a tudományterület és a hozzá kapcsolódó gyakorlati megoldások fejlődését mutatja be. Ezt jól illusztrálják a fejezetcímek:

1. A fluoros kétfázisú katalízis felfedezése
2. Fluoros kémiai kézikönyv 2004
3. A fluoros kémia evolúciója
4. Fluoros katalógus kémia

A fluoros kémiát csak felületesen ismerő bírálónak természetesen épülésére szolgáltak ezek a fejezetek. Tekintettel azonban, hogy az irodalomjegyzék nélkül mindössze 48 oldalas disszertációból 25 oldalt tettek ki, aránytalanságot érzek. Az említett fejezetek nehezen követhetők, sok bennük az ismétlés, mintha egy-egy témáról, cikkről különböző időpontokban megírt recenziók lennének egymás után téve.

Már itt hangsúlyozom, hogy az említett aránytalanság oka nem az, mintha a Szerzőnek nem lenne bőven elegendő saját munkája, eredménye. Ez utóbbiakat azonban meglehetősen szerényen - talán nem túlzás azt mondani, hogy vázlatosan – ismerteti. A disszertációban a saját munkával foglalkozó rész alig bővebb, mint a téziseknek a „3. Eredmények” fejezete. Ez utóbbi számomra olvasmányosabb és áttekinthetőbb is volt, mint a „főmű”.

A Horváth T. Istvánnal együtt kidolgozott „fluoros kétfázisú koncepció” után, a Szerzőnek már nagyrészt itthon végzett saját munkája két – egymással természetesen összefüggő – részre bontható. Egyrészt a fluoros kémia QSAR számításokkal történő megerősítésére, másrészt fluoros vegyületek szintézisére.

A fluoros vegyületek fizikai tulajdonságainak, a fluoros megoszlási hányadosnak a Rábai József és munkatársai által kidolgozott számításal történő becslése – amelyet a dolgozat 5. fejezete ismertet - hozzásegíthet ahhoz, hogy tudatosan lehessen megválasztani a fluoros kétfázisú rendszerek komponenseit, a katalizátorok fluoros ligandumait. Így nemcsak magát a kémiai folyamatot, hanem az azt követő elválasztási műveleteket (fluoros extrakció, fluoros

szilikagélen történő kromatográfia) is tervezni tudjuk. A kombinatorikus kémiában mindez már alkalmazásra talált. - A fluoros kémia jövőjét illetően alapvető kérdés, hogy miként tudjuk megakadályozni a fluoros vegyületek kijutását a környezetbe. Ehhez pedig az egyik legfontosabb tényező a kétfázisú rendszerek kölcsönös oldhatóságának csökkentése. A fluoros vegyületek jellemzésére bevezették a fluorofilitás és a fluorosság fogalmát, hogy egy tervezett fluoros vegyületnek a fluoros fázis iránti affinitását minél jobban előre jelezhessék. Módszert dolgoztak ki a fluortartalom, a perfluoralkil láncok szerkezete, helyzete és a vegyület fluorofilitása közti összefüggések leírására. A számítások módszertanának megítélése meghaladja a bíráló kompetenciáját. Kérem, hogy előadásában mutasson be példát a számításokkal kapott eredményeket mennyire igazolják mérések.

A dolgozat 6. fejezetének címe: „Fluoros és inverz fluoros amfifil vegyületek szintézise”. A címmel ellentétben a dolgozatban csak a fluoros amfifil vegyületek szintéziséhez szükséges perfluoralkil-propanol előállítására és az inverz fluoros vegyületek láncvégen helyettesített perfluoralkil-jodid intermedierjének kémiai igen érdekes szintézise szerepel. Kérdésem, hogy milyen alkalmazásai vannak az inverz fluoros amfifil vegyületeknek? A tézisek 3.2. pontjában a fenti cím „...és vizsgálata” kiterjesztéssel szerepel. Milyen vizsgálatok voltak? A 6.1. alfejezetet ebben a formában nem érthető. A cím szintézisről szól, a tartalom másról. Kérem előadásában térjen ki erre.

A dolgozat 7. fejezete a „Fluorofil vegyületek szintézise”-ről szól. A tíz alfejezet egy-egy fluoros vegyületcsalád szintézisét ismerteti, mutatva, hogy a Szerző és munkatársai milyen széleskörű szintetikus munkát is végeztek a területen az elmúlt 15 évben. Foglalkoztak perfluoralkil-arének, -metilaminok, -etének, -propének, -propanolok, -propilaminok, fluorofil primer és szekunder aminok és fluorofil éterek előállításával is. Különös feladat a szintézisek során, hogy a perfluoralkil oldalláncot két, vagy még előnyösebben három CH<sub>2</sub> csoporttal izolálni kell a funkciós csoporttól, hogy az elektronszívó hatás azok reakciókészségét ne rontsa.

A 7.1. és 7.2. alfejezetben tézisszerűen ismerteti a perfluoralkilazett aromás vegyületek és perfluoralkilmetil-aminok szintézisére végzett munkáját. Nagyon hiányoznak a szintézis ábrák. Nem várható el a bírálótól, hogy állandóan a publikációhoz kelljen fordulnia a dolgozat olvasása közben, ami ráadásul nincs is kéznél. A 7.3. – 7.10. alfejezetek könnyebben követhetők.

A 7.4. alfejezetben a 7.3. ábrán lényegesen több szép kémia van, mint amit a szöveg megemlít, pl. a 3-perfluoralkil-propilaldehid és a 3-perfluoralkil-propenol előállítása.

A 7.5. alfejezet 3-perfluoralkil-propanolok új, a két oldallal korábban ismertettnél nyilvánvalóan kedvezőbb szintézisét írja le, anélkül, hogy az előbbire utalna. Szerencsésebb lett volna a két szintézis utat egy helyen tárgyalni.

A 7.6. alfejezet 3-perfluoralkil-propialaminok több úton történő előállítását ismerteti. Ab initio számításokkal meghatározták a vegyületek protonaffinitását és megállapították, hogy a trimetilén spacer hatékonyan csökkenti a perfluorozott csoport elektronvonzó hatását.

Szép megoldást ismertet a 7.7. alfejezet fluorofil (és egyben az analóg lipofil) szekunder aminok előállítására. A trifluormetilszulfonamidot N-dialkilezték Mitsunobu módszerrel. Itt a Szerző külön kitér arra, hogy a feldolgozásnál is a fluoros kémiai módszereket használták. Az már furcsább (de lehet, hogy csak a fluoros kémiában járatlan bíráló számára), hogy a 7.7. ábrán a **28** → **30a-h** átalakításnál a nyílon nemcsak a reagensek, hanem a feldolgozás módja is fel van tüntetve.

A perfluor-t-butanol alkalmazása kiindulási anyagként új típusú fluorofil aminok szintézisére nyitott lehetőséget (7.8. alfejezet). Az ebből előállítható (nonafluor-t-butoxi)etil-tozilát alkilezőszer segítségével előállítható egy, két vagy három (nonafluor-t-butoxi)etil csoportot tartalmazó aminok fluorossága hasonló az analóg n-perfluoroktil származékokéhoz.

Ugyanakkor a perfluor-t-butoxi-csoport még erős savban is stabilis.

A 7.9. alfejezetben ismertetett „fluorosan N-alkilezetett” optikailag aktív 1-feniletil-aminnal végzett szulfoxid rezolválás eredménye nem meggyőző. Van ennél jobb is?

Az új típusú fluorofil éterek szintézisével foglalkozó 7.10. alfejezet jól tükrözi az egész dolgozatot jellemző pontatlanságot. A cím: „Fluorous-éterek”, most miért nem fluoros, vagy fluorofil, ahogy a 7.10.1. pontban van? A szöveg hivatkozik a 14. és a 15. ábrára, ami itt nincs, helyette van 7.10. és 7.11. ábra. A 7.11. ábrán szerepel A, B, C, D módszer, amelyről nem lehet tudni, hogy mi. Szerencsére a disszertáció végén már a zavaros információból is érthető a munka lényege, az a törekvés, hogy minél több trifluormetil-csoportot építsenek a molekulákba.

A 8. fejezet a fluoros-aminok elektrokémiai alkalmazásáról szól, ismét demonstrálva, a fluoros molekulák széles körben történő alkalmazhatóságát. Az ezzel összefüggő eredmények jelentőségét a JACS-ben 2009-ben publikált cikk is mutatja.

A 9. (Molekulaszerkezet és fizikai tulajdonságok) és a 10. (Hatékony elválasztási műveletek) fejezet nyugodtan elhagyható lett volna, jórészt ismétlések vannak bennük.

A dolgozat végére érve értetlenül áll a bíráló: hogy lehetett egy ilyen kiemelkedő tudományos munkáról, nagyszerű eredményekről, ilyen logikátlan, rendetlen, nem a lényegre koncentráló, nehezen követhető disszertációt írni. Hibajegyzéket nem is írok, nagyon hosszú lenne, sok mindent bejelöltem az általam olvasott példányban.

Rábai József tudományos teljesítményének igazolására szerencsére nem a disszertációja, hanem a mögötte álló publikációk és az azok által a tudományos világban kiváltott pozitív reakciók szolgálnak. Megállapítható, hogy Rábai József rendkívül jelentős munkát végzett a szerves kémia egy új, rohamosan fejlődő ága, a fluoros kémia alapjainak a lerakásában, mind elméleti, mind pedig szintetikus kémiai területen. Fontos összefüggéseket fedezett fel a molekulák szerkezete és fluorofilitása (fázis preferenciája) között. Számos fluoros vegyületcsaládra új, méretnövelésre is alkalmas szintézismódszert dolgozott ki. Molekulái alkalmazást találtak a homogén katalitikus folyamatokban, az elválasztás technikában és az elektrokémiában is. Vitathatatlan, hogy Rábai József tudományos teljesítménye maximálisan megfelel az akadémiai doktori fokozathoz kapcsolódó elvárásoknak.

Mindezek alapján javaslom Rábai József „A fluoros kémia születése és fejlődése” című akadémiai doktori értekezésének nyilvános vitára bocsátását és - sikeres védés után - számára az MTA doktora fokozat odaítélését.

Budapest, 2010. október 11.

Simig Gyula

a kémiai tudomány doktora