

## BÍRÁLAT

**Rábai József** "*A fluoros kémia születése és fejlődése*" című MTA doktori értekezéséről

A fluoros kémia jelentőségét először a ródiom toluolból történő extraktív kinyerése és a terminális olefinek hidroformilezése területén ismerték fel a maga teljességében. Horváth István Tamás és Rábai József nevéhez fűződő, eredeti elválasztási megoldás a homogén katalizátorok és reagensek ipari alkalmazásával és a környezetkímélő eljárások fejlesztésével foglalkozó kutatók figyelmét a fluoros kémia irányába terelte. Az elmúlt két évtizedben a fluoros kétfázisú koncepció intenzív kutatás területévé vált, számos szintetikus és katalitikus rendszert dolgoztak ki különböző fluoros ligandumok, katalizátorok, reagensek és oldószer alkalmazásával.

Az az alapvető fontosságú felismerés, hogy néhány vegyipari ágazat egységnyi termékre eső fajlagos hulladék-kibocsátása igen nagy, és ebben az oldószer meghatározó szerepet töltenek be, a kutatók és a felhasználók figyelmét az alternatív oldószer - a fluoros közeg, az ionos folyadék és a szuperkritikus CO<sub>2</sub> - felé terelte. A verseny eredményeképpen ma már számos fluoros oldószer és ionos folyadék kereskedelmi forgalomban is elérhető. Ez természetesen nem öncélú versengés, hanem a finomkémiai ágazatok áttételein keresztül létfontosságú tevékenység. Ebből nyilvánvalóan következik, hogy az új fluoros oldószer szintézisének szerepe is nagymértékben megnőtt.

Rábai József a fluoros kémia születésétől kezdve aktívan részt vett ebben az erősen kompetitív és mindvégig izgalmas tudományos versenyben, amelyben a dolgok természeténél fogva minden induló egyben győztes is. A jelölt dolgozata összefoglalja azt a sokoldalú és igen eredményes munkát, amelyet a fluoros kémia különböző területein végzett. A tárgyalt nagyobb témacsoportok között egyaránt jelen van a fluoros ligandumok (fluoros porfirin, foszfán, foszfit és foszfát származékok) szintézise, és az ezekből előállított komplexek katalitikus hatásának vizsgálata különböző szubsztrátumok oxidációjában, hidroformilezésében. Munkájában nagy teret kap az újgenerációs fluorofil vegyületek, mint pl. perfluoralkilezett aromás származékok, alkének, alkoholok, aminok, éterek és ketálok szintézise.

Az értekezés érdemi része 49 oldal terjedelmű, ehhez csatlakozik 144 irodalmi hivatkozás felsorolása. A szerző saját kutatási eredményeinek összefoglalása 40 oldal, amelyet a 2 oldalas hatékony elválasztási műveletek fejezet követ.

Anélkül, hogy megkísérelném a pályázó 49 oldalas értekezésének, vagy 19 oldalas téziseinek ismertetését, még kevésbé az értekezés alapját képező 28 kiválasztott közlemény megállapításainak összefoglalását, csak önkényesen néhány főbb új tudományos eredményt emelnék ki:

1. Az értekezés véleményem szerint legértékesebb, legalaposabban kidolgozott, és - nem mellékesen – saját munkának tekinthető része a perfluoralkilezett aromás származékok, alkének, alkoholok, aminok, éterek és ketálok szintézise.
2. A “fluoros kétfázisú rendszerek” koncepciójának kifejlesztése és sikeres alkalmazása fém-ftalocianinok által katalizált oxidációs és ródium-foszfán komplexekkel katalizált hidroformilezési reakciókban. Bár a fluoros oldószerek különös tulajdonságát Hildebrand és munkatársai már az 1940-es években felismerték, a ródium toluolból történő extraktív kinyerése és a terminális olefinek hidroformilezése a fluoros kémia első két ötletes, úttörő jellegű gyakorlati példaként szerepel az irodalomban.
3. Eredeti elválasztási módszereket dolgozott ki homogénkatalitikus rendszereknél és a szintetikus kémiai reakcióknál.
4. Számításokat végzett a fluorofilitás és a perfluoroalkil lánc elhelyezkedése, hossza, száma, fluortartalma és szerkezete közötti összefüggés megállapítására.
5. Az inverz fluoros amfifil molekulacsalád első tagjának szintéziséhez szükséges intermediert jó hozammal, hatlépéses szintézissel állította elő.
6. Előállított egy sor fluoros (*S*)- és (*R*)-1-feniletilamin-származékot. Tanulmányozta az új vegyületek CD-spektrumát, oldhatóságát és rezolváló ágensként történő alkalmazhatóságát.

“A fluoros kémia születése és fejlődése” címmel megírt dolgozat a tématerület nagy ívű áttekintését sejteti, helyette azonban a szerző önkényesen mérlegelése alapján kiválasztott szemelvényeket olvashatunk. A dolgozat olvasása közben végigkísér bennünket a szerzőnek a dolgozat írásával kapcsolatos érzése, amelyet a következőképpen jellemezhetők: „Dr. Perczel András egyetemi tanár erkölcsi támogatásával és folyamatos biztatásával nagyban csökkentette a szerző által a mű megírásával szemben érzett reakció gátlását”. Sajnos a dolgozat olvasása során a szerző e gátlás felől nem hagy kétséget.

A szerző a dolgozatának benyújtása után egy hibajegyzéket csatol dolgozatához írásban és DVD-n, amelynek 3. oldalán a következő olvasható: „Az utóbbi jelölések a

dolgozat 31. oldalától 30-cal nagyobb sorszámot mutatnak, mint a helyes értékek; az ugyanitt megjelenő<sup>(Ref. 100,101)</sup> hivatkozások törlendők, hiszen ezek csak később jelennek meg<sup>132,142</sup> sorszám alatt. A Ref.<sup>(sorszám-30)</sup> a helyes referenciákat adja meg, ld. alább”. Úgy gondolom, hogy a bírálótól nem várható el, hogy a szerkesztés körültekintő és pontos feladatát magára vállalja.

A szerző a dolgozat 4. oldalán rövid lakonikussággal mond köszönetet, idézem “mindazoknak, akik megérdemlik”. Az olvasóra bízta az érintettek körét. Bizonyára a közreműködők ennél többet érdemelnek, amit később a szerző is érez, s az elmaradt köszönetnyilvánítást a csatolt hibajegyzékben bőségesen pótolja, s 54 személy nevesítésével fejezi ki háláját a közreműködőknek.

Néhány szakmai részletet is érintő hibát, amelyek kiküszöbölése segíthet a jelölt további szakmai munkájában talán érdemes megemlíteni:

- A foszfin helyett előbb-utóbb valamennyien el kell, hogy fogadjuk a hivatalos és logikus foszfán elnevezést.
- A fluoros kémia fejlődésének könyvszemlével, vagy katalógussal történő bemutatása tartalomjegyzék formájában nem egy tudományos dolgozat feladata még akkor sem, ha az adott művek jelentősége a dinamikusan fejlődő fluoros kémia területén vitathatatlan.
- A dolgozat 7. oldalán a második bekezdésben hivatkozott négy alfejezet (1.2.1; 1.2.2; 1.2.3; 1.2.4) nem található, számos helyen a dolgozat és a tézisfüzet ábraszámai keverednek.
- Komolyabb elmarasztalásként említeném a dolgozat egyszeri átolvasásával elkerülhető tömeges gépelési hibát, amelyeket a dolgozatban jelöltem, de itt ezeket felsorolni nem kívánom.

A fentiekben felsorolt kritikai észrevételek és bírálatok az értekezés szerkezetére és a megfogalmazására vonatkoznak, de az értekezés lényegi részét, az új tudományos eredményeket nem érintették, azokat elfogadom. Rábai József igen fontos és korszerű kutatási témák egész sorában ért el nemzetközileg nyilvántartott és elismert tudományos eredményt az átmenetifém-komplexek által katalizált kétfázisú és többfázisú reakciók kidolgozásában, fluorofil vegyületek szintézisében. Fontos momentum, hogy a pályázó kutatómunkájában szerencsésen ötvöződik az új tudományos eredmények elérésére való törekvés és a gyakorlati hasznosítás igénye. Kiemelném, hogy az elválasztás módszerek kidolgozásában különösen otthonosan mozog a szerző. Ezek nem öncélú munkák, hanem gyakorlati szempontból is jelentős eredményhez vezető kutatások.

Miután a munka eredményei, mint említettem, teljes mértékben már publikálásra kerültek, így a bíráló munkája lényegesen leegyszerűsödött mind a témaválasztás aktualitása, mind a célkitűzések és a tudományos színvonal megítélése szempontjából is. Azt hiszem ez esetben a véleményezőnek nem feladata az egyes tézispontok részletes értékelése, hiszen azokat a közismerten szigorúan bíráló, nívós nemzetközi folyóiratok közlésre korábban már elfogadták, ezért a továbbiakban a dolgozat egyes részeivel kapcsolatos megjegyzéseimre térek rá.

1. Véleménye szerint hogyan befolyásolja a fluoros foszfánok  $\{P[(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3]_3\}$  degradációját a különböző hosszúságú szigetelő láncok beépítése? Megvizsgálták-e milyen korreláció áll fenn a metilénsoportok száma és a katalitikus rendszer paraméterei között (aktivitás, regioszelektivitás)? Mindezt azért kérdezem, mert a ligandum elektronikus paraméterének változása a katalitikus ciklus átmeneti állapotainak és köztitermékeinek stabilitását és aktivitását is befolyásolja.
2. Az egyfázisú katalízis és kétfázisú katalizátor elválasztás, az úgynevezett termofom koncepció úttörő jellegű felismerés és elvezethet a zöldebb eljárások kialakításához. A jelölt számos példán hangsúlyozza a fluoros oldószerek szerepét az elválasztásban. A katalitikus reakciókban azonban a hidrogén, oxigén, vagy szénmonoxid koncentrációjának növelésén keresztül változtatjuk meg a katalitikus ciklus egyes lépéseinek sebességét, s így a reakció szelektivitását. Hogyan befolyásolja a fluoros oldószer az említett lépéseket?
3. Megállapítja, hogy a foszfán kiválasztása az elektronikus tulajdonságok szemiempirikus számítás alapján történt. Feltételezésem alapján a szigetelő metilénsoport(ok) beépítése a foszfán P-C kötésének degradációját is gátolja, viszont C,H-sav kialakulását eredményezi a beépített metilénsoport. Milyen hatással van a disszociábilis jelleg kialakulása a vegyületek (foszfán, perfluoroalkil-propilamin, fluoros éter) stabilitására?
4. A hibajegyzék 5. oldal 1. bekezdésében (a dolgozat 8.1. fejezet kiegészítése) olvashatjuk: általánosan elfogadott az a vélemény, hogy a perfluorozott szerkezeti részek erős elektronszívó hatására meglehetősen inerté válnak a perfluorozott láncban elhelyezkedő éter és amin funkciós csoportok.” Hogy kell értelmezni az inerté válást az említett két vegyületcsaládnál?
5. Megállapította, hogy a fluoros ketálok diagonális és nemdiagonális változatai a statisztikai modell alapján levezetett arányokkal összhangban képződtek. A fluoros ketál-keveréket a

társtermékektől fluoros extrakcióval választotta el. A ketálképzés során milyen társtermékek képződésével kell számolni?

Összefoglalva megállapítom, hogy Rábai József mind elméleti, mind gyakorlati szempontból fontos területen ért el nemzetközi viszonylatban is kiemelkedő eredményt. Munkássága nem csak hazai szakmai körökben jelentős, hanem figyelemreméltó külföldi érdeklődést is vonz. Mutatja ezt a nemzetközi projektek sora, valamint publikációs listája is. A lista nem csak hosszával, hanem minőségével is kitűnik, hiszen olyan rangos külföldi szakmai lapokban megjelent közlemények szerepelnek rajta, mint a kétszerzős Science, 3 Journal of American Chemical Society, 10 publikáció a tématerületre specializálódott Journal of Fluorine Chemistry-ben, 2 szabadalom, hogy csak a leginkább elismerteket említsem.

A jelölt munkájának sikerét szintén jól mutatja, hogy cikkeire 1400 citációja van, több munkáját a tématerület meghatározó szakkönyvei is idézik. A jelölt eddig megjelent közleményeinek kumulatív impakt faktora 100,2, a független idézetek száma pedig 1204. Eredményei jelentős mértékben elősegítik a fluoros katalizátorokkal lejátszódó folyamatok megértését, a fluorofil molekulák tervezését és hozzájárulnak a fluoros kétfázisú koncepció hatékony alkalmazásához.

A kutatás színvonala magas, de a benyújtott dolgozat színvonala lényegesen alacsonyabb a jelöltnek a témában megjelent közleményeinél: valószínűleg villámsebesen készült. A dolgozat ebben a formában nem illeszkedik az MTA könyvtárában sorakozó, dokumentumként befogadott magas színvonalú munkák sorába. A téziszüzet gondosabb munkát takar és az abban összefoglalt 14 tézispont mindegyike új tudományos eredményként fogadható el. Amennyiben a benyújtott téziszüzet önállóan elfogadható az MTA doktori fokozat megszerzésének folyamatában, akkor a benyújtott téziszüzetet nyilvános védésre alkalmasnak ítélem és sikeres védelem esetén a jelölt teljesítménye alapján az MTA doktora cím odaítélését javaslom.

Veszprém, 2010. december 14.

Bakos József  
a kémiai tudomány doktora