

Bírálat

Madarász József. „Szilárd-fázisú királis hidrogénező katalizátorok fejlesztése folyamatos átváramlásos reaktorokhoz” című Ph.D. értekezéséről

Madarász József a doktori munkáját a Pannon Egyetem Kémia és Környezettudományi Doktori Iskolában, a Kémia Intézet Szerves Kémia Intézeti Tanszéken készítette Dr Balogh Szabolcs témavezetésével. Munkája során nagy-hatékonyságú és –enantioszelektív, heterogenizált királis katalizátorrendszer kifejlesztését végezte. Arra a kérdésre is kereste a választ, hogy a hordozó morfológiája, felület nagysága, hogyan befolyásolja a katalizátor megkötődését, és a katalizátorrendszer aktivitását, szelektivitását és stabilitását.

Munkájának célkitűzése az volt, hogy a nagy-hatékonyságú és –enantioszelektív heterogenizált királis katalizátorrendszert a folytonos reaktorban való használatra fejlessze ki. Vizsgálta az előállított komplex ellenionjainak (Cl^- , BF_4^-) hatását a komplex rögzítésére és a katalitikus jellemzőkre. A heterogenizált katalizátorokat különböző szubsztrátumok aszimmetrikus hidrogénezési reakciójában tesztelte szakaszos és folyamatos rendszerekben. A reakciókörülmények (nyomás, hőmérséklet, térfogat áram, szubsztrátum koncentráció, oldószer) hatását vizsgálva optimalizálta a paramétereket. Az optimalizált körülmények között vizsgálta a katalitikus rendszer stabilitását.

Áttekintve a célkitűzéseit és az alkalmazott módszereket, eszközöket, nyilvánvaló, hogy elméleti és gyakorlati szempontokból is fontos vizsgálatokról van szó, amiből következik, hogy nehéz feladatra vállalkozott. Az átmeneti fém komplex katalizátorokat szilárd hordozón kell rögzíteni ahhoz, hogy folytonos reaktorban lehessen használni ezeket, további feltétel a preparatív alkalmazhatóság szempontjából, hogy a rögzítés stabil maradjon hosszabb használat után is, a homogén fázisban tapasztalható tulajdonságok megőrzése mellett.

A témaválasztás időszerű, hiszen a finomkémiai ipar igényli a folytonos technológiákat, azok előnyei miatt. A folyadék fázisú szelektív, adott esetben sztereoszelektív reakciók kiváló katalizátorai a fémkomplexek, ilyen reakció az enantioszelektív hidrogénezés is, ami a jelölt vizsgálatainak tárgya volt. Ezeknek a komplexeknek a „heterogenizálása” a lehetséges módja a folyamatos üzemű reaktorokban való használatuknak, amennyiben kellően stabilnak bizonyulnak hosszabb használat során is. A

heterogenizált katalizátorok előnyösen használhatók szakaszos reaktorokban is, mivel a reakcióelegytől egyszerűen elválaszthatók.

A jelölt nagy mennyiségű adatot gyűjtött alapos és precíz kísérleti munkával, aminek láthatóan az volt a célja, hogy a tématerületen alapvető, hézagpótló ismereteket szerezzen, adott esetben gyakorlati felhasználásra alkalmas katalizátort állítson elő. A komplexek hordozóra történő rögzítésénél az Augustine professzor laboratóriumában kidolgozott heteropolisavas megoldást választotta, ami eddig már számos reakcióban sikeresnek bizonyult.

A dolgozat 127 oldal terjedelmű, arányos felépítésű. Az irodalmi rész 47 oldalas, részletes leírásokat tartalmaz a következő témakörökben: prokirális alkének aszimmetrikus hidrogénezése, a komplexek rögzítése hordozók felületére és az átáramlásos mikroreaktorok, elsősorban a H-Cube működése.

Az irodalom fejezetben a heterogenizálásról szóló rész a dolgozat korábbi változatához képest sokkal informatívabb, szemléletesebb. Gondolok itt az 5. ábrára, ami a heterogenizálás módszereit jól érthetően jeleníti meg.

A kísérleti rész 10 oldalas, tartalmazza a kísérletekhez felhasznált anyagok jellemzőit, a hidrogénezési kísérletek, a komplex immobilizálás és az optikai tisztaság meghatározásának módszereit.

Az H-Cube a 3 fázisú reakciók megvalósítására szolgáló egyik reaktortípus, egybeépítve hidrogén fejlesztővel, ami 100 barig terjedő nyomású gázt képes adagolni. Az H-Cube leírása kellően részletes, megismerhetjük működésének módját, az ezt leíró képleteket. Ezekről a jelölt nagyon helyesen állapítja meg, hogy elvi útmutatást adnak ugyan, de tényleges méretnöveléses feladathoz nem alkalmasak. Ehhez kísérletekkel lehet csak adatokat kapni, ami a felhasználásukat megnehezíti. Ennek oka elsősorban a háromfázisú rendszer bonyolultsága.

Az utóbbi évtizedekben az ún. „flow chemistry” nagyon intenzíven kutatott területté vált. A hozzáférhető irodalom szerint az ilyen reaktorok teljesítmény növelését nem elsősorban dimenzióik növelésével, inkább több kisebb reaktor párhuzamos kapcsolásával érik el.

A többi alkalmazott módszer leírása a kísérleti eredmények és értékelésük részbe került, ennek terjedelme 39 oldal. Ebben részletes leírás van a katalizátorok, hordozók többféle méréssel (FT-IR, ICP-AES, NMR, adszorpciók felület és pórusméret eloszlás vizsgálata) történő jellemzéséről és a katalitikus hidrogénezési reakciók eredményeiről.

Az új tudományos eredményeket 6 tézisben foglalta össze. Ezekkel egyetértek, elfogadom a téziseit. Egyetlen megjegyzésem van: a 2. és 3. tézis, mivel ugyanarról a reakcióról (katalizátor, szubsztrátumok) szólnak, összevonhatók.

A dolgozatban előfordult kevés elírást kiemeléssel megjelöltem. Hasonlóan az egész dolgozathoz fűztem megjegyzéseket és javításokat, amit a bírálattal együtt a jelöltnek visszaküldök. A dolgozatban tett megjegyzések közül néhányat kiemelek:

a 11. és 12. oldalon tankönyvi ismeretek szerepelnek, elhagyhatóak lettek volna, 26. oldal, az aktív szénen is lehetnek olyan funkciós csoportok, például karboxil, karbonil, amelyek a rögzítésnél szerepet játszhatnak,

a 31. oldalon említett szűrési tesztet az irodalomban gyakran Sheldon tesztként emlegetik, amikor a reakciót közbenső konverzióval leállítják, leszűrik, meghatározzák a konverziót, s ezután folytatják a heterogén katalizátor nélkül, kapnak-e további átalakulást,

az 58. és 59. oldalon többes szám harmadik személyben fogalmaz, ezek voltak az alapadatok homogén fázisú reakciókból, amit a tanszéken mások csináltak, így ehhez lehetett hasonlítani a rögzített komplexeket tartalmazó katalizátorokat?

a 80. oldalon lévő 15. táblázat félreérthető számomra, vannak ábrák (36., 37., 41., 42., 43., 44.) amelyek adatai az előttük lévő táblázatokban is meg vannak adva. Érdemes lett volna eldönteni, hogy az adatközlés melyik változatát alkalmazza a dolgozatban.

Az összes megjegyzést nem tartom szükségesnek a bírálattal részletesen megjeleníteni, de amelyik érdemi, arra az írásos válaszában kitérhetne.

A jelölt az eredményeit jó impakt faktoralal rendelkező, külföldi folyóiratokban, 2 első szerzőként jelölt cikkben, további cikkekben társszerzőként, valamint konferenciai előadásokban publikálta. Ezzel a doktori iskola fokozatszerzési követelményeinek eleget tett.

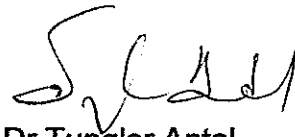
A dolgozatban elírások, hibák ritkán fordulnak elő (a kéziratban tett megjegyzések egy része ezekre hívja fel a figyelmet).

A dolgozat külalakja megfelelő. A táblázatok, ábrák áttekinthetőek.

Összefoglalva az eddigieket, **Madarász József** dolgozata a kritikával illetett részek figyelembe vételével együtt színvonalas munka, új tudományos eredményeket tartalmaz. Ezeket elfogadom. A munka megfelel a PhD fokozat megszerzéséhez, a PE Kémia és Környezettudományi Doktori Iskola szabályzatában leírtaknak. Ennek

megfelelően javaslom a dolgozat nyilvános vitára bocsájtását és sikeres védés esetén a PhD fokozat adományozását.

Budapest, 2021 07. 11.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Tungler Antal', written in a cursive style.

Dr Tungler Antal

az MTA doktora

emeritus kutató professzor