

Válasz Dr Pálinkó István bírálataira

Mindenekelőtt megköszönöm bírálóm munkáját és értékelését. Kérdéseire az alábbi válaszokat adom:

Mindazonáltal felmerült bennem a kérdés, hogy vajon ilyen kísérleti berendezést lehet-e vásárolni, vajon nem arról van-e szó, hogy nincs elég pénzünk a vásárlásra, és olcsóbb saját magunk megcsinálni (ilyet elég gyakran láttam, sőt magam is tapasztaltam)?

Bár akadt példa olyan esetre is, amikor kereskedelembe is kapható berendezést vagy alkatrészt anyagi okok miatt házilag készítettünk el (pl. közeli IR forrás FT-IR spektrométerhez, kriosztáthoz optikai fej), ezt az ELTE Kémiai Intézetének erősen limitált műhelykapacitása miatt csak igen indokolt esetben tettük meg. A dolgozatban ezeket a fejlesztéseket nem is emeltem ki. Ugyanakkor nem kapható a kereskedelembe mátrixizolációs berendezés. Csatolni kellett ezekhez a berendezésekhez a különböző mintabeeresztő-rendszereket is, amelyeket sok esetben részben vagy egészben szintén a speciális igényeknek megfelelően terveztünk és építettünk, vagy kereskedelembe kapható alkatrészből építettünk át. Komolyabb műszerfejlesztési feladatot jelentettek azok a speciális lézerspektroszkópiai összeállítások (pl. fúvóka-hűtéses lézer indukált fluoreszcencia és diszperz fluoreszcencia berendezés, üregrezonátoros lecsengési (CRD) spektroszkópia), amelyekkel csak a közelmúltban készültünk el, vagy jelenleg is tesztelés fejlesztés alatt állnak. Ezek csak egy mondatban kerültek említésre a dolgozatban (10. oldal).

Sajnos meg kell említenem, hogy a műszerépítési feladatok a leépülő műhelyek miatt jelentenek nagy kihívást. Ahogy ezt a dolgozatom elején ki is emeltettem, nagyságrendekkel nehezebb feladatunk lett volna, ha – a műszertervezésen felül – ezeket a leépülő szolgáltatásokat doktoranduszom, Bazsó Gábor nem tudta volna pótolni.

Vajon lehetséges-e a kísérleti módszerrel kis élettartamú ionok (pl. karbéniumionok) szerkezetvizsgálata?

Bár mátrixizolációs spektroszkópai módszerekkel ionok vizsgálata is lehetséges, de a technikai nehézségek miatt az ilyen rendszerekkel foglalkozó tanulmányok száma nagyságrendekkel kisebb, mint a semleges molekulákról közölt publikációk száma. A fő nehézséget az jelenti, hogy a Coulomb tasztás miatt csak hígabb mátrixok és vékonyabb rétegek készíthetők, így érzékeny spektroszkópai detektálásra van szükség. Kiemelkedő munkát végzett ezen a területen Marilyn Jacox, Vladimir Bondybey és John Maier. Az utóbbi két kutató kvadrupólszűrő segítségével az ionok leválasztás előtti tömegszerinti szelektálását is megoldotta.

Saját eredményeink közül az electrospray-MI csatolást szeretném megemlíteni. Ezzel a csatolással már mások is próbálkoztak, de közleményig még senki nem jutott el. Laboratóriumunkban ezzel a módszerrel protonált fluoreszceint és protonált aminosavakat próbáltunk Ar mátrixban kifagyasztani. Az előbbinél UV az utóbbinál pedig IR spektroszkópia segítségével észleltünk olyan sávokat, amelyek az ionokhoz is tartozhatnak. Egyelőre még nem sikerült annyira hatékonyá tennünk ezt a rendszert, hogy egyértelmű, publikálható eredményt kapjunk.

Itt felmerült bennem az a kérdés, hogy mekkora az molekula, amelyre még kielégítő pontosságú kísérleti és számításos eredmények nyerhetők, valamint az is, hogy aggregátumok, pl. savdimerek konformációs sajátosságai kísérletileg vizsgálhatók-e?

A kérdésre azért nem lehet egyszerű választ adni, mert a MI-IR izolációs spektroszkópia alkalmazhatóságának határa a konformációs vizsgálatokban nem csak a mérettől, hanem a lehetséges konformerek számától és a konformerek spektrális eltérésétől is függ. Peptidmodellek esetében, egyszerű MI-IR-t módszert alkalmazva, Ar-mátrix esetében a határt körülbelül a tri-, esetleg tetrapeptideknél érzem. Például az $\text{Ac-(ACBA)}_2\text{-NHMe}$ modellvegyületek esetében már csak a két legnagyobb mennyiségben jelenlevő konformert tudtuk meggyőzően azonosítani, további konformerek kisarányú jelenlétét csak a számítások alapján valószínűsítettük. Kitolhatja a korlátokat a nagyobb rendszerek felé a NIR-lézer-besugárzásos technika használata, hiszen ekkor az egyes spektrumvonalakat hozzárendelhetjük a különböző konformerekhez. Szintén segíthet olyan mátrix használata (pl. para- H_2 , Ne), amelyben a spektrumvonalak szélessége kisebb. A számításokkal való

összevethetőségnél a kulcskérdés az, hogy van-e legalább 2–3 olyan sáv a spektrumban, amelyek hullámszáma jellemzően, hibahatáron túl eltér a többi konformer sávjának hullámszámától. Ez nagyobb molekulák esetében is adódhat, különösen akkor, ha a különböző konformereket eltérő intramolekuláris kölcsönhatások stabilizálják.

Savdimereket magunk is vizsgáltunk (lásd pl. dolgozatban a 44-es saját referenciát). Mivel ezek nem voltak az eredeti közlemény fókuszában, ezért már ott is kevesebbet foglalkoztunk ezekkel, a dolgozatba pedig nem emeltem át ezeket az eredményeket. Szerepelnek viszont a dolgozatban az Ac-Gly-NHMe·H₂O és Ac-L-Ala-NHMe·H₂O komplexekkel kapcsolatos eredményeink. Ilyen vizsgálatokat ma már NIR-lézer-besugárzással kombinált MI-IR is el tudnánk végezni, amely a korábbihoz képest egyértelműbb asszignációkhoz vezetne. Már a dolgozat benyújtása után mutattuk meg, hogy ezzel a módszerrel komplexek szerkezetét is lehet vizsgálni. A korábbi egyszerű MI-IR vizsgálatokkal szemben ugyanis több Gly·H₂O komplexet azonosítottunk, a már korábban észlelt komplexek IR spektrumának asszignációját pedig pontosítottuk. Ez a közleményünk megjelenés alatt áll a J. Phys. Chem. A folyóiratban.

Budapest, 2015. január 15.

Tarczay György