

## Bírálat

**Kunsági-Máté Sándor** „A molekuláris környezet hatása egyes molekulák gyenge kölcsönhatásaira” című értekezéséről, melyet az MTA doktora cím megszerzéséhez nyújtott be.

Kunsági-Máté Sándor „A molekuláris környezet hatása egyes molekulák gyenge kölcsönhatásaira” című dolgozata a 111 oldal (+ irodalomjegyzék) terjedelmű. A mű első 24 oldalában a bevezetést követően az irodalmi előzmények összefoglalása található. Az eredményeket leíró rész 77 oldalas, két nagy témakört (kalixarének különböző vendégmolekulákkal való kölcsönhatását, illetve antocianin-polifenol kölcsönhatásokat) és egy rövid oldószer-elegyekre vonatkozó részt tartalmaz. Mindezt egy tíz oldalnyi – a bíráló számára kicsit szokatlan – pontokba szedett összefoglaló zárja, mely összefoglaló a tézispontokat tartalmazó füzetben is szerepel. Mindazonáltal, a 24 pont nem pusztán a dolgozatot alkotó egyes közlemények összefoglalói egymás után felsorolva, hanem az összetartozó eredmények szerint szerkesztett, hiszen például vannak pontok, melyekhez több közlemény is tartozik. Az értekezés egyébként 32 nemzetközi szinten is jól jegyzett folyóiratközleményre épül, s a pályázó ezek mindegyikében első és általában levelező szerző. (A jelölt munkásságára egyébként jellemző, hogy az MTMT szerint az utóbbi 5 évben megjelent mintegy 40 folyóiratközleményében már többnyire ő az utolsó és a levelező szerző.). Maguk a tézisek az összefoglalóban szereplő 24 tézisnek is tekinthető ponthoz képest 7 pontban kicsit túl tömören, és általánosítva vannak összegezve. Összességében a fenti jellemzők alapján a bírálóban az a benyomás alakul ki, hogy egy értékes eredményeket tartalmazó, gondosan összeállított munka kerül a kezébe, melynek elolvasása, a jelölt gondolatmenetének és tudományos eredményeinek megértése, újrafelfedezése egy élvezetes szellemi feladat lesz.

Sajnos az olvasás közben az derült ki, hogy magának a dolgozatnak a megfogalmazásai, a részletek megszerkesztése nem a remélt gondossággal történtek meg. A munka olvasásakor az előrevetített szellemi öröme helyett sok esetben a pongyola megfogalmazások miatti bosszankodás jutott a bírálóknak osztályrészül (erre a részletes ismertetésben példákat hozok majd fel), és sok erőfeszítésbe tellett, amíg sikerült a gondolatmenetet, és a jelölt eredményeinek értékeit megérteni. Mindezt a klasszikusan szigorú bírálói álláspont szerint úgy kell megközelíteni, hogy a dolgozat megírásakor nagyobb gondossággal, precizitással kellett volna eljárni, és ennek megfelelően kellene a munkát értékelni. Egy másik - némiképpen liberálisabb - nézőpontból szemlélve viszont, a dolgozat többszöri átolvasásába befektetett munka végül megtérül, és a remélt szellemi élvezet eljutunk. Örömeinket tetézi, amikor a gyakran hiányos elemek dacára mégiscsak sikerül a kirakós kép összeállítása. Remélem, hogy a fenti viszontagságos úton kialakított képben a jelölt is meg fog erősíteni, és a kérdésekre adandó válaszaival a hiányzó és kikövetkeztetett részletek is a helyükre illeszkednek, és így a védés során a nyilvánosság számára is bizonyítást nyernek az általa elért eredmények tudományos értékei.

Miután (némi erőfeszítések árán) a bírálóknak sikerült erre a szintre eljutni, összességében tehát a munkát áttanulmányozva megerősítést nyert, hogy a jelölt jelentős munkát végzett és a gyenge kölcsönhatások által kialakított gazda – vendég rendszerekről új ismeretekhez juttatta a tudományos közösséget. Munkájában kombinált spektroszkópiai, kalorimetriás módszereket használt és alkalmazott elméleti kémiai számításokat végzett, az általa vizsgált bonyolult és finom kölcsönhatások által irányított rendszerek tulajdonságainak átfogó megértésére. Gazda vendég komplexekben vizsgálta a kölcsönhatások erősségét befolyásoló jellemzőket a gazda, illetve a vendég molekulák szisztematikus változtatásával. Megállapította az egyes esetekben a képződési entalpia és az entrópiafaktor szerepét. Kiemelendő értékes, hogy az eredményei között olyan is van, mely szabadalmaztatható lett, és köznapi gyakorlati alkalmazásban, az élelmiszeriparban is hasznosíthatóvá

vált, miután észrevette, hogy a vörösborok színét meghatározó kopigmentáció oldószer-összetétel (víz-alkohol arány) függő, és ennek felhasználásával borászati kutatók bevonásával eljárást dolgoztak ki melynek segítségével a vörösborok színe tartósabban megmarad.

Az alábbiakban a dolgozat mentén végighaladva teszek megjegyzéseket, rámutatva többek között a dolgozat fent említett szerkesztési pontatlanságaira is, valamint kérdéseket teszek fel (ezeket dőlt betűvel kiemelve), melyekre várom a jelölt választát. A megtalált sajtóhibákat a Függelék tartalmazza.

Az 1.4 ábra szerkesztése önmagában rámutat a dolgozat fent körvonalazott problémáira. Az ábrán szereplő vörös színű egyenes vonallal jelzett flavínium kation és a hullámos szürkével jelzett (amúgy szintelen) kromenol szerepel. Mindezeket túl sem az ábra aláírásában, sem a szövegben nem szerepel, hogy mitől hullámos a szürkével jelzett molekula, és miért egyenes vonal a másik. A szövegben szerepel, hogy a flavínium kation körül síkban rendeződnek el az kopigment molekulák, és eltolják az egyensúlyt a kromenol felől a flavínium kation irányába. Azonban arról, hogy mivel magyarázható mindez, nem található utalás a szövegben. Amennyiben az ember figyelmesen megnézi a szerkezeteket, kiderül, hogy a flavínium kation egy telítetlen konjugált rendszer, így sík és színes továbbá a sík kopigmentekkel jól stabilizálható. Ezzel szemben a kromenolban lévő telítettségénél a szerkezet megtörik, ami összhangban van a hullámvonalas felírással, és azzal, hogy a molekula nem nyel el a látható tartományban. Némi gondolkodás után tehát kiderül, hogy a jelölt egy nagyon jó és informatív ábrát csinált, viszont nem magyarázta meg sem az ábra aláírásában, sem a szövegben, hogy mit miért jelölt rajta, így az ötletes ábra nehezen érthető, és az első ránézésre meglehetősen keveset mondó lett...

20. oldal lap teteje „...a kalixarének intenzitása megnőtt...” Persze kiolvasható a szöveggörnyezetből, hogy a kalixarénekhez rendelhető sáv intenzitása nőtt meg, de itt sem mutat jól ez a pontatlan fogalmazás...

kicsit lejjebb: „... az aromás rendszerek közötti kölcsönhatás a fluoreszcenciát csökkenti, mert a molekulapályák a kölcsönhatás következtében úgy tolnak el, hogy a pályae energiák különbsége nem egyezik meg a gerjesztő foton energiájával..”

Az olvasónak itt először megint vélelmeznie kell a pontatlan fogalmazás miatt, hogy a fluoreszcencia intenzitáscsökkenéséről van szó. Azonban a szövegben van ezen túlmutató pontatlanság is. A fluoreszcencia intenzitása nagyon sok tényezőtől függ. Egyrészt az átmeneti momentumtól, másrészt a versengő folyamatok (belső konverzió, esetleg spinváltozással járó ISC) sebességétől. Nehezen érthető, hogy a gerjesztő foton energiájának mi köze van a pályae energiák különbségéhez, amit csak nagyon nagy elhanyagolásokkal lehet a gerjesztési energiával – és nem az intenzitással - azonosítani. *Kérem a jelöltet, hogy a védésen részletesen fejtse ki, hogy mire gondolt, amikor ezt a mondatot megfogalmazta.*

A 24.oldalon egy szűk féloldalas leírást ad a jelölt a 2.3.1 pontban a kinetikai paraméterek pásztázó kalorimetriás méréséről. Sajnos ebből a leírásból nem derül ki, hogy mit mérnek, mi az a  $H_r$ , és mi köze van a marha szérum albumin tranzíciójának a kalixarénekhez. *Kérem, hogy térjen ezekre ki válaszában!*

A 25. oldalon írja a jelölt, hogy a kalixarének, mesterséges érzékelő molekulák lehetnek, különösen környezetvédelmi szempontból fontos molekulák esetén, és ezért intenzíven foglalkoznak a kutatásukkal. A későbbi saját eredmények közt is szerepel, hogy egy kavitand alkalmas lehet szenzornak (52-56. oldal). *Kérdezném, hogy sikerült-e a kutatások eredményeképpen időközben fontos szenzor alkalmazást találni?*

A 30 oldalon írja a jelölt, hogy „... összességében kevesebb benzotrifluoriddal ad komplexet..” Ez azt jelenti, hogy a komplex stabilitási állandója csökken, vagy azt akarja mondani a jelölt, hogy kevesebb fajta (helyettesített) benzotrifluoriddal alkot (stabil) komplexet?

A 31. oldal felső részén írja a jelölt, hogy a kalix[4]arének esetében a két átellenes aromás gyűrűn elhelyezkedő OH csoport metoxi, stb. csoporttá történő átalakításával a kehely körszimmetriája torzítható...”

Ezzel kapcsolatban több kérdés merül fel: Egyrészt erre az elrendeződésre a „körszimmetria” megjelölés nehezen alkalmazható, a rendszer szimmetriája ennél jóval alacsonyabb, nyilván a szerző arra gondol, hogy a szimmetria csökken, és egy négyfogású helyett csak kétfogású tengellyel rendelkezik a rendszer. Ennél fontosabb azonban az a megállapítás, hogy az OH csoportok O-alkilre történő cseréjekor a hidrogénhidak megszűnnek, és a kalixarénvázat alkotó átellenes gyűrűket nyitó hatása a másik gyűrűpár záródása kíséri. Mindez egy nagyon fontos megállapítás, amit az is mutat, hogy a jelölt az összefoglalás 2. pontjában ezt a megállapítást írja le. Ott a dolgozatot alkotó 4. közleményként említve az eredeti munkát, mely a szövegben azonban 80. számú hivatkozásként van megadva. Sajnos, az eredeti cikkekre való hivatkozáson túl nem szerepel, hogy milyen vizsgálatokból vonták le ezt a következtetést, pedig ezt a megállapítás súlya indokolná. A fentiekén túl nem tartom szerencsésnek az alkalmazott szerkesztési módot sem, mely szerint a dolgozatot alkotó közleményeket ismét külön számon megemlíti a hivatkozások között, melyek tartalmazzák egyrészt a mások munkáira való hivatkozásokat, másrészt olyan saját munkákat is, melyek nem a dolgozat részét képezik. Ez utóbbiak esetén természetes, hogy a dolgozatban csak a végső konklúzió szerepel a megfelelő hivatkozással, a dolgozatot alkotó munkák esetén azonban elvárt az konklúziót alátámasztó eredmények ismertetése.

A pontatlan fogalmazásra/szerkesztésre további példa ugyanezen oldal 3.1.1.4 fejezetének bevezető mondata, mely szerint a „A kísérletek azt mutatták, hogy a fluoreszcencia intenzitásának megváltozása, és a kalixarén 4-klór-benzotrifluorid molekulák közötti kölcsönhatás erőssége között összefüggés van, mégpedig *e két paraméter egymással arányos.*” Ez utóbbi kifejezés *kvantitatív megállapításra* utal. Nem szerepel itt, hogy milyen kísérletekkel határozta meg a komplex stabilitást, és hivatkozás sincs megadva. A dolgozat korábbi fejezeteiben ugyan szerepel a fluoreszcencia intenzitásváltozás vizsgálata, illetve az anizotrópia élettartam vizsgálata, mely utóbbi összefüggésbe hozható a komplex stabilitásával, ugyanakkor a jelölt maga is állítja a 22. oldalon, hogy az utóbbi összefüggés bonyolult és nehezen kvantifikálható. Ilyen módon a két paraméter arányossága nem vizsgálható, és nem is került vizsgálatra a dolgozatban. A fentiek után az szerepel a következő mondatban, hogy: „Kvantitatív összefüggések felállítása céljából elméleti kémiai számításokat végeztünk.” – mutatva hogy a két mondattal előrébb szereplő arányosságot maga a jelölt sem akarta úgy leírni, ahogy az végül sikeredett.

Szintén a 31. oldalon szerepel a kalixarének komplexképzési energiájának elméleti kémiai módszerekkel történő vizsgálata. A komplexek szerkezetének optimálása során a benzotrifluorid súlypontját a kalixarén C<sub>2</sub> szimmetriatengelyén rögzíti, a 3.1.4 ábrán ábrázolt módon úgy, hogy a kalixarén irányába minden esetben a benzolgyűrű mutat. Kérdésem, hogy történt-e olyan optimálás, ahol a trifluórmetil csoport fordult a kalixarén irányába. *Amennyiben igen, mekkora volt a két komplex energiakülönbsége, amennyiben nem történt ilyen optimálás, mi volt ennek az indoka?*

Megjegyzendő, hogy a számítások leírásában is pontatlanság van. A „... 6-31+G\* bázissal..” végzett számítás még nem pontosan definiált. Vélhetőleg HF szintű számításról volt szó, de ezt pontosan le kellett volna írni. Szintén a 31. oldal alján szerepel, hogy a kölcsönhatási energia kiszámítása során BSSE korrekciót alkalmazott, azonban nem írja le, hogy ezt a (véltetőleg) HF/6-31+G\* szinten, vagy az MP2/6-311+G\* szinten vagy mindkettőn végezte el. *Kérem pontosítsa ezt!*

Egy további kérdés merül fel az AM1 szinten végzett optimalizáció kapcsán. Az *ab initio* számításokat minden komplex konformáció esetén elvégezték, vagy csak a legstabilabb szerkezeteket vizsgálták tovább *ab initio* szinten?

A 32. oldalon írja, hogy a (befagyasztott) kalixarénnel kialakított komplexek energiájából kivonták a szétválasztott molekulák azonos módszerrel számolt energiáit. A kalixarén energiáját nyilván a rögzített geometrián számolták, azonban a leírásból nem derül ki, hogy az aromás vegyületet a saját optimált geometriáján, vagy a komplexben kialakult geometrián vették figyelembe.

A 33. oldalon szerepel, hogy az aromás vendégmolekula és a kalixarént alkotó aromás gyűrűk  $\pi$ -rendszerének kölcsönhatása stabilizálja a komplexeket. *Kérdésem, hogy milyen bizonyíték támasztja alá ezt a feltételezést? Például mekkora a távolság a gyűrűk között?*

A 3.1.5. ábrán szereplő pontok mellett egy görbe szerepel. Kérdésem, hogy ezt a görbét az illusztráció kedvéért berajzolta, vagy görbeillesztés eredménye. Amennyiben az előző, ezt meg kellett volna említeni. Szintén ehhez az ábrához kapcsolódó kérdés, hogy az energiagörbe legalacsonyabb energiájú pontja nem pontosan  $90^\circ$ -nál látható. *Ez csak az ábrázolás miatt van így, vagy valóban nem pontosan  $90^\circ$ -nál van a minimum?*

A 3.1.6 és a 3.1.7 ábrák esetén a vízszintes „tengelyen” a vegyületek szerepelnek, míg a függőleges tengelyen valamely mért vagy számított mennyiségek. Ilyen esetekben nem beszélhetünk korrelációról. Korreláltatni lehetne a különböző mennyiségeket (pl.  $\Delta I_{rel}$  vs. kölcsönhatási energia), és úgy tűnik, hogy ilyen összefüggés létezik is. A fenti ábrák esetén egy további kérdés, hogy az ábrák aláírásában energia szerepel. *Miért nem a szabadentalpiát vizsgálták?* A 33. oldalon diszkutálja az entrópia szerepét a komplexképződés során, és dolgozatban a későbbiekben is többször esik szó a képződési entalpia és az entrópia ellentétes irányú változásairól, ennek tükrében különösen van jelentősége annak, hogy melyik mennyiséget használjuk.

A 35. oldalon szerepel a megállapítás, hogy a stabilitási állandó logaritmusának korrelációja a kölcsönhatási energiával azt mutatja, hogy a van't Hoff egyenlet használható a termodinamikai paraméterek kiszámítására. Azt gondolom, hogy a van't Hoff egyenlet érvényességében bátrabban meg lehet bízni, a fenti megállapítás sokkal inkább azt támasztja alá, hogy (i) a fluoreszcencia relatív intenzitáscsökkenése (hiszen ezt mérték) valóban korrelál az egyensúlyi állandóval (ii) hogy az entrópiájárulék a különböző komplexek képződése esetén hasonlóan változik.

A 3.1.8 ábrán a relatív intenzitásváltozás pozitív értéként van feltüntetve. Ez azt jelentené, hogy ebben az esetben a komplexképződés a fluoreszcencia intenzitásának növekedésével jár?

A 3.1.5. és a 3.1.6 ábrákon az energiaértékek Ry-ben szerepeltek, a továbbiakban (3.1.2 táblázat, 3.1.11. ábra) az adatok kJ/mol-ban vannak megadva. Mi indokolja ezt az eltérést? Az olvasónak segítség lenne, ha a dolgozat adatai egymással összevethetőek lennének. A kJ/mol-ban megadott adatokkal kapcsolatban felmerül az értékes tizedesjegyek kérdése. A dolgozatban több helyen szerepelnek század kJ/mol pontossággal megadott kísérleti (pl 3.1.2 táblázat) illetve számított (pl. 40. oldal) adatok. Amíg a mért adatoknál az értékes tizedesjegyek megállapítása a mérési körülmények és a pontosság alapos elemzése után tehető meg (erre nem találtam utalást a dolgozatban), az itt alkalmazott elméleti számítások esetén még a tized kJ/mol pontossággal történő megadás is túlzó, bár ez utóbbi elterjedt az irodalomban.

A 40. oldalon található egy meglehetősen közelítő eljárás, melynek során a félempirikus AM1 szinten meghatározott „átlagolt” geometriákból kiindulva a Hyperchem algoritmus segítségével kaptak átmeneti állapotot. *Kérem a jelöltet, hogy fejtse ki, hogyan kapta meg az „átlagolt” geometriát,*

illetve, hogy mit jelent az ezen konformerek AM1 szinten számított teljes energiája? Az „átlagolt geometriát” még optimálták AM1 szinten? Hogyan győződtek meg, hogy a Hyperchem által megkeresett átmeneti állapot valóban átmeneti állapot-e? Ami a következtetést illeti, a leírás alapján sajnos nem értelmezhető az állítás, mely szerint „Az általunk vizsgált kalixarének megőrzik kónikus konformációjukat” Melyek az „általunk vizsgált kalixarének?” Két mondattal korábban az **1ca** „konformer” szerepel. **1ca** a **2.1** táblázat alapján nem egy konformer, hanem egy szerkezet, melynek sok konformere lehet. Azonban, ha ezt így fogjuk fel, akkor sem derül ki, hogy a számítás szerint ennek melyik konformere a stabilabb, mivel csak az energiakülönbség van megadva. Mivel a gát nem túl nagy, a rendszer a stabilabb konformációban tartózkodik. *Ez lenne a kónikus konformáció? Amennyiben igen, mi biztosítja, hogy a többi („általunk vizsgált kalixarének?”) mindegyike ugyanezt a konformációt preferálja?*

A 41. oldalon azt írja a jelölt, hogy az alacsonyabb permittivitású oldószerekben a molekulák valószínűleg merevebb szerkezettel rendelkeznek. *Kérdésem, hogy ezt az elgondolást mivel támasztja alá a jelölt? Hogyan minősíti egy molekula szerkezetének a merevségét, és ez miért függ az oldószer permittivitásától? Ez az állítása minden molekulára vonatkozik, vagy csak az itt tanulmányozott rendszerekre?*

A 41-42. oldalon szerepel a feltevés, hogy a nagyobb permittivitású oldószerek molekulái erősebb kölcsönhatást hoznak létre a kalixarén azon  $\pi$ -elektronjaival, melyek meghatározóak a semleges aromás vendégmolekulákkal kialakuló kölcsönhatásban. *Kérem a jelöltet, fejtse ki, mire alapozza a feltételezését? Nem lehet, hogy a pusztán a vendégmolekula és az oldószer kölcsönhatásának a változásával értelmezhető a komplex stabilitásának változása?*

A 43. oldal 3.1.14. ábráján feltűnő, hogy a kalix[6]arén-hexaszulfonát kétszeresen protonált formája egy meglehetősen széles és éppen a semlegesnek tekinthető pH tartományban (kb pH 6-9) stabil. *Van ennek valami szerkezeti kémiai oka? Hasonló kérdés felmerül a tio-analóg esetén is (57. oldal)*

A 44. oldalon található 3.1.15 ábrán inzertként szerepel (fekete háttérben) különböző vizsgált vendégmolekulák számított elektroneloszlása, mely a bevezető/irodalmi részben(!) 2.4 ábraként már szerepelt, de ott nem derült ki, hogy saját eredményről van szó. Ez azonban csak az eredeti közlemények átvizsgálása során derül ki, az ábra aláírásában erről említés nem szerepel, és a szövegben sem találtam utalást a vendégmolekulák elektroneloszlásának részletes analizésére. Ugyanakkor, a 46. oldal tetején szerepel egy a komplexek stabilitásával kapcsolatba hozott és nem diszkutált állítás, mely szerint a (vendég molekulák)  $\pi$ -elektronjainak sűrűsége a p-nitro-fenoltól a para-nitro-krezolig nő (mindez az átlagos szerves kémiai ismeretekkel összhangban van).

A 45-47 oldalakon többször szerepel a komplexex B3LYP/6-311+G\* szinten meghatározott szerkezete. Sajnos a dolgozatban nem találtam meg, hogy ezek az eredmények melyik közleményhez köthetők, azaz, hogy a számítások a mérésekkel egy időben, vagy csak a dolgozat megírásakor készültek el. Mostanra ugyanis közismert, hogy a B3LYP funkcionál nem képes a vizsgált komplexekben fontos diszperziós kölcsönhatások leírására. *Kérem, hogy kommentálja ezt a dolgozatban szereplő szerkezetek megbízhatóságát illetően!*

A 45. oldalon szerepel a következő állítás: „...habár a konformáció a legtöbb esetben elsődleges a semleges molekulákkal kialakított komplexek tekintetében, azonban emellett sok esetben a molekularezgéseknek is jelentős szerepe lehet.” Sajnos ennek a mondatnak nem tudtam megfejtetni az értelmét. *Kérem a jelöltet, vizsgálja meg, hogy a komplexex mely tulajdonságának tekintetében és minek a konformációja (a komplexnek? a gazdának? a vendégnek?) elsődleges, és ehhez mi közük lehet a molekularezgéseknek?*

A 46. oldalon szerepel „... a jól ismert entalpia – entrópia kompenzációs effektus...” Ehhez hiányolom az idézetet (hiszen jól ismert), valamint annak a diszkusszióját, hogy a molekulák milyen körére igaz mindez. Úgy gondolom, hogy az itt bemutatott szép példa az entalpia – entrópia kompenzációra az egész munkának egy fontos és értékes szelete, és több, mint egy már korábban is ismert általános természeti törvénynek egy újabb illusztrációja.

A 47. oldalon szerepel az első bekezdés végén a mondat: „ Az oldószermolekulák ilyen elrendeződését a vonatkozó kvantumkémiai számítások is megerősítették.” Az olvasó keresi, hogy hol, és milyen számításokról van szó, de nem találja. Tovább olvasva a művet viszont kiderül, hogy az előbbi mondat egy átvezetés szeretne lenni, ugyanis a következő fejezetben lesz szó ezekről a számításokról. Nem lesz ugyanakkor világos, hogy pontosan milyen szintű számításokat végzett a jelölt. A szövegben AM1 molekuladinamikai számításokat említ, és ennek megfelelőek a következtetései, a 3.1.17 ábra aláírásában azonban B3LYP/6-31++G\* optimálás szerepel. A korábbiakban (45. oldal) B3LYP/6-311+G\* számítást említ. Az eltérés csak sajtóhiba, vagy volt valami indoka a különböző bázisok használatának?

A 48. oldalon szerepel a fluoreszcencia spektrumok komplexképzés hatására bekövetkező változásának összevetése egy kónikus és részlegesen kónikus kalixarén esetén. A két komplexátlatlan kalixarén spektruma meglepően szinte teljesen azonosak, csak az intenzitásban látszik különbség (3.1.19 ábra). *A kalixarén konformációnak nincs hatása az emisszióra? A két konformer abszorpciós spektruma is azonos?* Itt az a kérdés merül fel továbbá, hogy *a komplexképzés nem detektálható-e más módon, pl. NMR spektroszkópiás mérésekkel?*

Az 52-56 oldalakon részletesen szerepel egy rezorcinarén és egy vele rokon kavítand gazdamolekula komplexképzési sajátosságainak vizsgálata, és az entrópia szerepének analízise, különös tekintettel a szenzorként történő alkalmazásra. A fejezetben nem találtam hivatkozást saját közleményre, és az érdekes eredményeket sem találtam meg sem a munkát alkotó közleményekben, sem az összefoglalóban. Ez a dolgozat megírásakor még nem publikált eredmény volt? A részleteket illetően két kérdésem van. Az 53. oldalon a 3.1.24 ábrán bemutatott fluoreszcencia spektrumok jelentősen eltérnek a gerjesztő fényforrás energiájának függvényében. *Kérdésem, hogy ez minek tudható be?* Ritka kivételektől eltekintve a fluoreszcencia a legalsó gerjesztett állapotból történik a Kasha szabály szerint, és noha intenzitásváltozás lehetséges, a sávok helye kevéssé függ a gerjesztési energiától.

A fullerének esetén a 3.1.30 és a 3.1.32 ábrák aláírásánál hiányzik a számítási módszer megadása (a szövegből az derül ki, hogy HF/6-31G\* számításokról van szó). A hivatkozott közleményben (13), viszont AM1 optimálást követő HF/6-31G\* számítás szerepel, és nem derül ki a leírásból, hogy az *ab initio* szinten is történt-e optimálás. Hogy ez megtörtént, azt az valószínűsíti, hogy komplexképződési energiát sem a dolgozatban, sem az eredeti közleményekben (13,14) nem ad meg, és az optimált szerkezetet tulajdonképpen csak illusztrációnak használja.

A 65. oldalon leírt állítás, mely szerint a 7-es pH-n a „...vas(II) és a vas(III) ionok egyaránt jól oldódnak vizes oldószerekben.” két szempontból is furcsa. Egyrészt a vizes oldószer (többes szám!) kitétel oldószerrelegyeket jelentene, holott itt (beállított ionerősségű) vízről van szó. Másrészt ez az állítás így általánosságban nem igaz, az ásványvizek vas(II) mentesítése éppen azon alapszik, hogy a vas(III)-hidroxid oldhatósága jóval kisebb, mint a vas(II)-hidroxidé. Ez persze nem zárja ki, hogy a használt  $10^{-4}$  koncentrációtartományban pH=7-nél még nem okoz problémát a vas(III) csapadék képződése, de maga a leírt mondat pontosításra szorul.

A vas ionok szerepét vizsgálva fontos megállapítás, hogy a vas(II) ionok komplexeinek stabilitása eltér a vas(III) ionokétól. Mivel a Fe(II) ionok vizes közegben a levegőből származó oldott oxigén hatására Fe(III) ionokká oxidálódnak, fontos a mérések során a levegő kizárása. Sem a dolgozatban, sem az

eredeti közleményben nem találtam meg, hogy ezzel foglalkoztak volna. *Az adott kísérleti körülmények között kizárható az oxidáció lehetősége?*

A 72. oldalon szereplő állítás semmitmondó, kár volt beleírni a dolgozatba. „Ennek (ti. a fluoreszcencia intenzitáscsökkenése) oka a komplexek stabilizálásában résztvevő  $\pi$ -elektronok szerepében keresendő, melyek a fluoreszcencia folyamatában gerjesztődnek.”

A 74. oldalon szereplő állítás pontosításra szorul. „... a specieszek kinetikus energiája szobahőmérsékleten a mintegy 5 kJ/mol-nál kisebb szabadentalpia változással járó folyamatok esetén a komplexképzést kizárja...” Ez a szabadentalpia különbség természetesen nem egy stabil komplexet jelent, de semmi esetre sem a komplexképződés „kizárását”. Amennyiben a folyamat ilyen mértékben endergonikus, az 5 kJ/mol érték (a sztöchiometriától függően) mintegy 10% komplex jelenlétét jelenti. A 78. oldalon, ugyanez az állítás már abszolút értékben (azaz az exergonikus folyamatokat is beleértve) 3.8 kJ/mol-ra módosult. -3.8 kJ/mol esetén a reaktánsok többsége már komplex formában van.

A 82. oldalon megtalálható állítás szerint a molekuladinamikai szimulációk azt mutatják, hogy 9 mol %-os etanol koncentráció esetén a molekula koordinációs szférájában (ami egy kb. 5 Å távolságnak felel meg a molekulához képest) az etanol koncentrációja mintegy 50 mol%. Kérdésem, hogy milyen elrendeződésben található itt az etanol molekulái? A 87. oldalon azt írja a jelölt, hogy a kisebb dipólusmomentumuk miatt az etanolmolekulák kevésbé kötődnek a malvidinsavhoz, mint a víz. A szimulációban mutatkozó jelentős szolvatáló etanoltöbblet arra utal, hogy a 87. oldalon szereplő feltételezés nem helytálló. A 88. oldalon az előző gondolatmenetet összegző megállapításban is az szerepel, hogy a „...kritikus 8%-os etanolkoncentráció elérésekor a ... az etanol metilcsoportjával a malvidin kromán szegmense felé fordul...” Ez azt jelenti, hogy a kromán szegmens az apoláris fragmenssel szívesen kötődik. *Mit gondol minderről a jelölt?*

85. oldalon szerepel a megállapítás, hogy a „...kisebb vízmolekulák gyorsabb forgást végezhetnek, pontosabban rotációs diffúziójuk nagyobb, mint az etanol molekuláké.” Igaz, hogy a vízmolekulák kisebbek, viszont mindegyikük két hidrogénhid kölcsönhatásra képes, és így sokkal jobban klasztereződik az etanolnál. Ennek hatását nem kell figyelembe venni a magyarázatkor?

96-97. oldal „...vizsgálataink során a szolvatációs héj szerkezetének meghatározásában a hidrogénkötések nagyon fontosnak bizonyultak...” Noha ezzel a megállapítással teljes mértékben egyetértek, azonban magában a dolgozatban *konkrét* a hidrogénhid-kötéseket analizáló vizsgálatok nem szerepeltek, inkább általános okfejtéseket lehetett találni. Így a bizonyultak szó használata ebben az összefüggésben túlzó.

Összességében a jelölt által elvégzett nagy mennyiségű munka értékes új eredményekkel gazdagította a gyenge kölcsönhatásokkal összetartott gazda – vendég rendszerekről szóló ismereteinket. Ez a megállapítás annak ellenére megtehető, hogy magának a dolgozatnak a nem kellő gonddal történt összeállítása komoly árnyékokat vet a szép eredményekre. A dolgozat összességében nyilvános vitára bocsájtható, és a bíráló azt reméli, hogy a jelölt a kérdéseire adott pontos és alapos válaszaival a munka összessége által kialakított pozitív képet erősíti majd meg a bírálóban és a bizottságban egyaránt, és így egy sikeres védés után az MTA doktora cím odaítélését támogatni tudom.

*Nyulászi László*

Budapest, 2020 május 23.

Nyulászi László

Függelék

Sajtóhibák:

2.1 Táblázat

Két helyen a „V pozícióban”  $\text{SO}_3$  helyettesítő szerepel. Vélhetően  $\text{SO}_3\text{H}$ -t vagy  $\text{SO}_3\text{Na}$ -t kellett volna írni.

22 oldal „...az fluoreszcencia..”

„...fluoreszkáló molekulá emissziós..”

26. oldal „...calix arének..”

41. oldal 3.1.2.2. ábra Az ábra aláírásában **1aa** és **1ab** szerepel, az ábrán **1a** és **1b**.

79. oldal 3.2.2 ábra A tengelyek felirata angolul szerepel.

79. oldal A 3.2.3 ábrán a függőleges tengelyen entalpia van megadva és nem entrópia.

79. oldal lap alja „complex”b

81. oldal 3.2.4 ábra aláírásán nem szerepel, hogy a (Kohn-Sham) HOMO szerepel rajta. Sajnos az ábra rossz minősége miatt a komplex geometriája, illetve, hogy a HOMO mely molekularészen lokalizálódik nem követhető nyomon.

82. oldal 3.2.5 ábra Malvidin – ellagsav complex

85. oldal „... sok ... vízmolekulák...”

93. oldal „ebergiája”

94. oldal „... ez amiatt csak várható...”

95. oldal „...sebessége mintegy egy nagyságrenddel gyorsabb...” Maga a sebesség nagyobb....

97. oldal „... egy, azoldószer...”