

## OPPONENSI VÉLEMÉNY

### Kunsági-Máté Sándor „A molekuláris környezet hatása egyes molekulák gyenge kölcsönhatására” című doktori értekezéséről

Mivel a bíráló tudatában volt annak, hogy az értekezés előző változata nyilvános vitára került mintegy 6-7 éve, fontosnak tartotta az ahhoz készült értékelések, s azok tükrében a két mű eltérésének ismeretét. Mindezt természetesen csak azután, hogy előítélettől mentesen nyert benyomást a 2018-ban benyújtott változat elolvasásával. Ez utóbbi során a bíráló számos olyan formai és tartalmi hiányosságot tapasztalt, melyet az előző értékelők is megállapítottak, vagyis a két változat közt az eltérés nem olyan jelentős, mint amilyen a jelzett előzmények alapján várható lett volna.

Az értekezés címe meglehetősen általánosra sikeredett, s egy kicsit furcsán is hangzik az ismétlések következtében: „..molekuláris...hatása...molekulák...kölcsönhatására”. Az eredetileg alkalmazott “aromás” jelzőt érdemes lett volna megtartani szűkítés céljából tekintettel arra, hogy a szerző ilyen molekulák másodlagos kölcsönhatás révén kialakult komplexeit vizsgálta. E munkája során elért eredményeit mutatta be és elemezte értekezésében. A vizsgálatok legnagyobb része kalixarén típusú molekulák (ionok) és komplexeik fizikai-kémiai tulajdonságainak meghatározására irányult, de kisebb arányban antocianinok és polifenolok kölcsönhatásait is tanulmányozta. A vizsgálati módszerei közt főként fluoreszcenciás (emissziós) spektroszkópia, továbbá kalorimetria és kvantumkémiai számítások játszották a meghatározó szerepet.

A dolgozat 32, zömében szakmailag elismert nemzetközi folyóiratban megjelent, kizárólag első szerzős cikken alapszik, bár ezek közt van olyan, melyre – meglehetősen zavaró módon – az eredmények tárgyalása során nincs utalás. A publikációk – egy 2013-as kivételével – a 2001-2011 időszakban jelentek meg, s témájukat tekintve jó lehetőséget kínálnak arra, hogy egy megfelelően szerkesztett értekezésben logikus és jól áttekinthető módon mutassák be az általuk tartalmazott eredményeket. Ezt sajnos a szerzőnek nem sikerült maradéktalanul megoldani. Ugyanakkor a tárgyalás során további – nem első szerzős – munkáira is hivatkozik, melyek közt 2015-ben ill. 2017-ben megjelent is található.

Az értekezés az ilyen jellegű dolgozatok felépítésének megfelelően 3 fő fejezetből áll; irodalmi áttekintés, kísérleti rész (az alkalmazott anyagok és módszerek ismertetése), és a legfontosabb, az eredmények bemutatása és tárgyalása. A fő fejezetek előtt egy rövid bevezetés, míg utánuk egy meglehetősen hosszú összefoglalás olvasható. A bevezetés egy része már az összefoglalásba kívánkozna, míg utóbbi feleslegesen szétagolt – látszik, hogy a téziszfüzet megfelelő részének másolata, amire egy értekezésben nem lett volna szükség. Ugyanakkor az itt elvárt, valóban összefoglaló és a lényegét kiemelő tézispontok hiányoznak – azok csak a téziszfüzetben olvashatók. Viszont egy rövid, egyoldalas leírás olvasható az eredmények megvalósult és lehetséges hasznosításáról.

A dolgozat megjelenése esztétikus, igényesen kivitelezett; a szöveges részeket számos jó felbontású, megfelelően színezett ábra és könnyen áttekinthető táblázat támogatja. Így az előzőekben leírtak szerint a színvonalas folyóiratokban megjelent eredményekre épülő, megfelelő kiállítású értekezés formai szempontok alapján megfelel azoknak a követelményeknek, melyek az „MTA doktora” cím megszerzéséhez szükségesek.

Ugyanakkor az értekezés részletekbe menő elolvasása során számos olyan hiányosságra vagy hibára derült fény, melyek megkérdőjelezzik annak megfelelő színvonalát. Mivel a bíráló nem jártas a kvantumkémiailag számításokban, az azokra vonatkozó részek érdemi megítélésére nem vállalkozhat. Így – az általános szempontok mellett – a tudományos tartalmat illetően a fluoreszcenciás (és részben a kalorimetriás) kísérletek és eredményeik tárgyalásának értékelésére szorítkozik.

A tartalmi vonatkozású megállapítások előtt nem hallgatható el, hogy az értekezés szövegében számos helyesírási hiba lelhető fel. Ezek zöme a vessző helytelen használatából ill. egybe- és különírási hibákból ered. Helyenként az alany és állítmány egyeztetése sem megfelelő (egyes és többes szám tekintetében). A dolgozatban ezeket jelezte a bíráló. Bár nem értelemzavarók, ezen a szinten már ilyen gyakorisággal nem fordulhatnak elő.

A közel másfél oldalas *Bevezetés* az értekezés témaköreinek rövid ismertetésére szolgál azok választásának gyakorlati vonatkozású indoklásával. Sajnos az utolsó harmadában már az elért eredmények említésére kerül sor, ami itt felesleges. A megfogalmazás szempontjából is szemet szúr egy-két furcsaság, mely előfutára volt több felületes vagy pontatlan kifejezésnek: „...szerzett tapasztalatokat foglaltam össze...” – egy értekezés ennél többet jelent. Utóbb kiderült, hogy több esetben valóban csak az eredmények ismertetésére került sor – azok megfelelő magyarázata, értelmezése nélkül. „Az elmúlt néhány év során” kifejezés jelentősen rövidebb időszakot sugall, mint az egy évtizedet meghaladó munkásság, melynek eredményeire épül az értekezés.

Az *Áttekintés, irodalmi előzmények* fejezet megismerteti a tanulmányozott vegyülettípusokra vonatkozó fontosabb tulajdonságokkal, amelyek a később bemutatásra kerülő vizsgálatok háttérének megértése szempontjából hasznos információkat jelentenek. Ezzel összhangban az oldószer-elegyek rövid ismertetésére is sor kerül, mivel az értekezésben feldolgozott harmadik témakör ezek gyenge kölcsönhatásokra gyakorolt hatásával foglalkozik. Az olvasó a kalixarének részletesebb, ábrákkal is segített szerkezeti bemutatását követően joggal várja ugyanezt az antocianinok és polifenolok esetében még akkor is, ha e csoportok szerteágazóbb lehetőségeket képviselnek. Valamivel később az 1.4 ábra jelent némi kompenzációt, de az ott feltüntetett származékokat egyensúlyi viszonyban jeleníti meg, mely esetben a töltésmérleg nem teljesül. Apró, zavaró hiba, hogy az 1.2.1. alfejezet első mondata számos kutatási eredményre utal, míg a végén csak egy hivatkozás szerepel.

A második fejezet az alkalmazott anyagok és módszerek ismertetése, melyet az előbbieket esetében hatékonyan segítenek a szerkezeti ábrák és a hozzájuk kapcsolódó, megfelelően összeállított táblázatok. Ezek szerepe a konkrét eredmények tárgyalásának olvasásakor válik fontossá, amikor az egyes reagensek megfelelő azonosítása a jelölések alapján elengedhetetlen – még az esetleges jelölési tévesztés feloldását is lehetővé teszik. A kísérleti technikák és értékelési módszerek leírása sajnos nem sikerült ilyen jól. A 2.6 ábrával érzékeltetett, steady-state fluoreszcenciás mérés eredményének kiértékeléséhez alkalmazott Benesi-Hildebrand módszernek megfelelő egyenlet (2.1) elnyelési és nem fluoreszcenciás színeképek változására vonatkozik, így intenzitás-változás helyett abszorbancia-változás (és moláris abszorbancia) szerepel benne. Nem tudom, milyen megfontolásból cserélte ki a szerző a korábbi változatban helyes (fluoreszcenciára vonatkozó) összefüggést. Mivel a kísérletek során fluoreszcenciás élettartam mérése is sor került, az ehhez alkalmazott módszer vagy módszerek leírása is célszerű lett volna. Ez azért sem elhanyagolható fontosságú, mert az egyensúlyi állandók meghatározása azon feltevésen alapult, hogy a gazda molekula fluoreszcenciájának kioltása statikus módon, komplexképződés révén valósul meg. Ugyanakkor érdemes lett volna

ellenőrizni a dinamikus kioltás lehetőségét is, még ha a Job-görbék ennek elhanyagolhatóságára utaltak is. Emellett a különböző gerjesztési hullámhosszak alkalmazása során is tanácsos lett volna szétválasztani az eltérő gerjesztett állapotokból származó lecsengéseket. Ehhez a steady-state mérések esetében a gerjesztési színek felvétele is fontos információval szolgált volna. Ehhez kapcsolódva a bíráló több esetben hiányolta a megfelelő elnyelési színek bemutatását, ami alátámasztotta volna a gerjesztési hullámhosszak kiválasztását. A 2.3.1. szakaszban említett, BSA-ra vonatkozó mérés az eredmények tárgyalásában nem szerepel, ugyanakkor az összefoglalás 22. pontjában ismét megjelenik.

A 3. fejezet címe tömören *Eredmények*, ami azt sugallja, hogy a szerző csak a kísérleti eredmények ismertetésére törekedett azok mélyreható elemzése nélkül, mint ahogy az több esetben így is történt. Ahogy egy korábbi bíráló utalt rá, az eredmények bemutatása időrendi sorrendben nem bizonyult megfelelő választásnak tekintettel arra, hogy így sokkal nehezebb volt az egymáshoz szorosabban kapcsoló megfigyelések szintetizáló tárgyalása. Sajnos a kalixarének kis permitivitású oldószerekben vizsgált kölcsönhatásaira vonatkozó 3.1.1. alfejezet felvezető része tartalmaz olyan szakaszt, amely sokkal inkább az 1. fejezetbe illene. Ezt követően további hét al-fejezetben különböző típusú kalixarén-származékok képviselőinek kölcsönhatását vizsgálja klór- és nitro-szubsztituált benzotrifluoridokkal. Az alsó peremen disztális pozícióban *O*-alkil láncokkal szubsztituált kalix[4]arének és *terc*-butilkalix[4]arének fluoreszcencia-intenzitásának ellentétes függését az alkil-lánc hosszától (3.1.1. ábra) versengő folyamatok eredményeként értelmezi utalva az értekezés 3.1. fejezetére, ami külön szöveges részt nem is tartalmaz. A szerző valószínűleg a 2.1.1. alfejezet 20. oldalán olvasható megfelelő szakaszára gondolt, de ezt nem pontosan érzékeltette. A jelenség értelmezése még e hibától eltekintve is részletesebb tárgyalást igényelt volna.

Ezt követően mutatja be a kalix[4]arén fluoreszcencia-intenzitásának 4-klór-benzotrifluorid hozzáadására bekövetkező csökkenését a 3.1.2. ábrán, melyre azonban szöveges hivatkozás nem történt. Sajnos a hivatkozás hiánya a későbbi szövegrészekben is többször előfordul, ami azért bosszantó, mert már az előző változat értékelése során is megállapítást nyert. Ez azzal sem magyarázható, hogy a nem hivatkozott ábra a vonatkozó szövegrész szomszédságában található.

Az olvasó a 3.1.1.1 al-fejezet olvasásakor hiányolja először a megfelelő elnyelési színeket – többek közt a gerjesztési hullámhossz alkalmasságának (pl. a belső szűrőhatás kizárásának ellenőrzésére). Emellett itt merül fel először a szerző által kézenfekvőnek ítélt statikus (kölcsönhatásból eredő) kioltás mellett a dinamikus kioltás lehetősége is a fluoreszcencia-csökkenés magyarázatára.

A 3.1.1.2. al-fejezetben az anizotrópia-élettartamok oldószer- és vendégmolekula-függő tendenciáinak értelmezését célzó magyarázat (30. old.) csak általánosságot tartalmaz (valószínűsít) a benzotrifluoridok szerkezetének szerepét illetően (sztérikus gátlás), de ennek konkrét érvényesülését az egyes szubsztituens-kombinációkra vonatkozóan nem tárgyalja.

A 3.1.1.5- al-fejezet elején korábban bemutatott stabilitási állandókra utalás olvasható, noha ez az al-fejezet az első, melyben a Job-módszerrel (3.1.9. ábra) kapott egyensúlyi állandók szerepelnek. Fontos megjegyezni, hogy az ábrán érzékeltetni kellett volna a fluoreszcencia-változás negatív irányát (a függőleges tengely feliratán). Mindamellet hangsúlyozandó, hogy a fluoreszcencia-intenzitás változásán alapuló Job-görbe az első bemutatott bizonyíték, mely a statikus (és nem dinamikus) kioltás meghatározó szerepét igazolja. Hogy örömről ne legyen teljes, a 3.1.2. táblázatban, mely a van't Hoff-féle ábrázolás segítségével becsült termodinamikai paramétereket tartalmazza a kalix[4]arén foszfonsan és foszfonsav-észter származékai és a 4-klór-benzotrifluorid közt kialakuló komplexek képződésére vonatkozóan, a foszfonsav-észter származékok jelölése hibás. A táblázat adatai alapján az alkil-lánc hosszának

növekedése elősegíti a komplex stabilitását, amit a szerző sztérikus okokkal magyaráz. Ugyanakkor nem értelmetti, miért ellentétes az entalpia- és entrópiaváltozás tendenciája.

A 3.1.1.7 al-alféjezetet közvetlenül a 3.1.2.1. követi anélkül, hogy – legalább átfogóbb címként – a 3.1.2. alfejezet megjelent volna. E bosszantó felületességet tetézi, hogy a jelzett al-alféjezet elején (összhangban a szomszédos oldalon látható 3.1.12. ábra aláírásával) gerjesztési hullámhosszként 380 nm szerepel, mely ellentmond fluoreszcenciás színekép hullámhossz-tartományának. Bizonyára az előzőleg már közölt 280 nm a helyes érték, de a jelzett tévesztés nem meglepő annak tükrében, hogy a szövegben az ábra száma 3.1. (a helyes 3.1.12. helyett). Az al-alféjezet szövege szerint a kalixarének emissziós színeképét az oldószer permittivitása azért befolyásolja, mert kisebb értékek esetén a molekulák valószínűleg merevebb szerkezettel rendelkeznek. Ennek azonban az lenne a következménye, hogy csökkenne a Stokes-féle eltolódás (ami az alap- és a gerjesztett állapotú molekula geometriai eltéréseinek mértékével arányos). Ezt igazoló adatokat az értekezés sajnos nem tartalmaz. A következő, 3.1.2.2. al-alféjezetben a 3.1.3. táblázat az oldószer permittivitásának hatását érzékelteti két kalix[4]arén 4-klór-benzotrifluoriddal alkotott komplexének stabilitására különböző alkoholokban. Az eredmények értelmezése kissé zavaros, különösen a vizes rendszerre vonatkozó becslést is figyelembe véve, melynél még a vasionok hatása is említésre kerül. Ennek akkor lett volna értelme, ha a táblázat – összehasonlítóként – vizes rendszerre vonatkozó adatokat is tartalmaz. Ha pedig ennek oldhatósági akadálya lenne, azt is említeni kellett volna.

A 3.1.3.1. al-alféjezet különböző fenolok mint vendégmolekulák elektrofil karakterének hatásának vizsgálatát mutatja be a kalix[6]arén hexaszulfonát sójával kialakított komplexek termodinamikai paraméterei re vonatkozóan. (Ebben az esetben is hiányzik az átfogó 3.1.3. alfejezetcím.) A vizsgálatokat 7-es pH-n végezték, ahol a diprotonált forma a meghatározó. Felmerül a kérdés, hogy a 0,05 M koncentrációban alkalmazott foszfát-puffer nem befolyásolta-e a gazda-vendég kölcsönhatást. A kalorimetriás mérések előkészítése során 15 perces gázmentesítést alkalmaztak nagyon kis nyomáson. Feltehetően fagyasztott halmazállapotban, amit a leírás nem említ. A viszonylag nagy koncentrációk miatt a fluoreszcenciát – a belső szűrőhatás kiküszöbölésére – a küvetta elülső oldali falánál detektálták. Megjegyzendő, hogy e kényszermegoldás esetén a mérési eredmények összehasonlíthatóságának bizonytalansága jelentősen megnő. A különböző szubsztituált fenolokkal kapott eredmények (3.1.4. táblázat) értelmezése csak a 3.1.3.4. és 3.1.3.5. al-alféjezetekben olvasható. Utóbbiban tett megállapítás szerint komplexképződéskor az entrópiának enyhén növekednie kellene, ami csak kivételes esetben fordul elő. Nem véletlen, hogy a kapott eredmények ezzel ellentétesek – jelezvén a helytelen gondolatmenetet.

A 3.1.3.7. al-alféjezet a gazdamolekula konformációjának és az oldószer permittivitásának hatását tárgyalja. Az előbbire vonatkozó eredmények jól értelmezhetők, míg az utóbbi esetében a 3.1.5. táblázat adatai (az entalpiaváltozástól eltekintve) ellentétes tendenciájúak, mint a 3.1.4. táblázat megfelelő értékei. Hogyan értelmezhető ez az eltérés annak tükrében, hogy az utóbbi vizes rendszerre vonatkozik, melyben negatív töltésű a gazda kalixarén, míg az alkoholokban nitro-szubsztituált származékot vizsgált? (Ebben részben segíthetnek az 51. oldalon olvasható megfontolások.)

A 3.1.3.8. al-alféjezet a gazdamolekulák flexibilitásának hatását tárgyalja a fenolokkal képződő komplexek stabilitására vonatkozóan, különböző hőmérsékleteken. Az eredmények értelmezése megfelelő, kivéve az utolsó bekezdést, mely meglehetősen erőltetett és ellentmondásos az egyensúlyi és a reakciókinetikai viszonyok változásának összekeverésével. Ez utóbbi a bírálóban azt a benyomást kelti, hogy a 107-111 számú (saját) cikkek hivatkozása céljából került beszúrásra.

A 3.1.4. alfejezet címe kissé félrevezető tekintettel arra, hogy aromás szegmenssel rendelkező vendégmolekulákra utal, míg a konkrét vizsgálatok csak fullerénekre vonatkoznak. Így az előző témákhoz képest némileg kakukktójásnak tűnik ebben az összeállításban. Mivel szulfonált kalixarén-származékokkal vizsgálta e vendégmolekulák kölcsönhatását, inkább a 3.1.3.6. alfejezet után lett volna érdemes beilleszteni. Megjegyzendő, hogy a 3.1.27. ábra aláírásában tiakalix[4]arén-hexaszulfonát szerepel, míg a többi előfordulásnál – helyesen – tetraszulfonát elnevezés olvasható. E vizes rendszerekben is 7-es volt a pH, amit azonban TRIS pufferrel állítottak be. Miért nem a másik rendszerrel (ugyanilyen pH-hoz) alkalmazott foszfát-puffert használták? Itt a vendég fullerének hatására a kalixarének fluoreszcenciájának intenzitása növekedett, míg az eddig alkalmazott vendégmolekuláknál csökkenés lépett fel. Mi lehet ennek a magyarázata? Tanulságos a komplexek összetételének függése a kalixarén méretétől és a fullerén szubsztituensétől, melynek értelmezése megfelelő.

Az ugyancsak átfogó 3.1.5. alfejezet-cím nélkül következő 3.1.5.1–4. alfejezetek a vasionok kölcsönhatását tárgyalják kalixarénnel ill. kalixarén-fenol komplexekkel. A vas(II)- és vas(III)ionok Pearson-féle lágy-kemény jellege jelentősen eltér, melynek alapján ez hatásukra is várható. A kísérleti részletek szempontjából fontos megjegyezni, hogy az alkalmazott 7-es pH mellett jelentős a vas(III)ionok hidrolízise. Így a kölcsönhatásba lépő vas(III) jobbra már hidroxó-formában található, ami jelentősen különbözik az akva-komplextől. Emellett a rezorcinarén-oktakarbonáttal alkotott komplexeik esetében a 3.1.35. ábrán nem érzékelhető a fluoreszcencia-maximum szövegben jelzett enyhe eltolódása 312-ről 318 nm-re. A komplexek összetételének jelentős hőmérsékletfüggése egyrészt bizonytalanabbá teszi a kiértékelést, másrészt jól mutatja a kölcsönhatás gyengeségét. A rezorcinarén-vas-fenol rendszerben még bizonytalanabbak az eredmények – nemcsak a jelentős hőmérsékletfüggés, hanem a fenol gerjesztésének következtében is (3.1.38. ábra), amit csak részben kompenzál az emissziós színeképek felbontása. Mindazonáltal a 3.1.39. ábra jól demonstrálja a rezorcinarin:fenol hőmérsékletfüggetlen 1:2-es arányát. Tekintettel a vasionok viszonylag nagy koncentrációjára, az a lehetőség sem zárható ki, hogy a gerjesztési hullámhosszon (280 nm-en) jelentős elnyelést mutatnak, ami nemcsak belső szűrőhatást eredményezhet, hanem energiatranszfer révén befolyásolhatja a rezorcinarin (esetleg a fenol) fluoreszcenciáját.

Míg a kalixarén-származékok esetében a vasionok alkalmazása viszonylag öncélúnak tűnt a bíráló számára, addig a 3.2. fejezetben, mely a vörösbor színéhez kapcsolódó vizsgálatokra vonatkozik, sokkal nagyobb a létjogosultsága. Az első alfejezet (3.2.1.) az *O*-glükózid oldallánccal rendelkező antocianin (színezék) más polifenolokkal (mint kopipigmentekkel) alkotott komplexeire vonatkozó kísérleti eredményeket tárgyalja. Többek közt vizsgálja, hány kopipigment molekula tud az antocianinhoz kapcsolódni annak megnövelt színtabilitását eredményezve. Ez a közelítés arra utal, hogy a komplexképződés a színes flavílium kationt részesíti előnyben a szintelen kromenol helyett. Korábbi kutatások szerint a kopipigmentáció inkább az idősebb borok színeképzésében játszik szerepet. E vizsgálatok során is a gazdavegyület fluoreszcenciájának változása (csökkenése) szolgált alapul a kopipigmenttel képződő komplexek összetételének és stabilitásának meghatározásához. Ebben az esetben 350 nm volt a gerjesztési hullámhossz a polifenol kopipigmentek emissziójának elkerülésére. Bár a szöveg utal rá, hogy a komplexképződés a gazdavegyület abszorpciós és emissziós színeképében is okoz érzékelhető csúcstolódást, ezt ábra nem támasztja alá. A mérési eredmények értékelésével a különböző összetételű komplexek termodinamikai paramétereire kapott értékeket a 3.2.1. táblázat foglalja össze, melyre hiányos a hivatkozás a 73. oldal közepén („1. táblázatban”). A növekvő számú réteget tartalmazó szendvicsek kialakulása tetszetős javaslat, de nem kellőképp bizonyított. Ez a gond már az összetételek esetében felmerül, amelyek alapjául szolgáló diagramok nem szerepelnek az értekezésben.

A következő alfejezetben (3.2.2) a vasionok hatását tárgyalja a maldivin-ellagasav komplexek stabilitására vonatkozóan. Ebben a részben jelentős mértékű szövegismétlés fordul elő (a 75. oldal alsó felében. Emellett az értelmezés során logikailag fordított fogalmazás is becsúszott – vélhetően figyelmetlenségéből (76. oldal teteje) –, mely szerint a kapott termodinamikai paraméterek értékének következménye egy folyamat/jelenség (és nem fordítva). Ez is hozzájárul a hiányos magyarázathoz. Fontos megfigyelés a különböző oxidációfokú vasionok eltérő mértékű hatása a komplexek stabilitására, ugyanakkor ennek lényegi – a két ion közti különbséget figyelembe vevő – magyarázatával a szerző adós marad. Általánosabb következtetése, hogy a vas(II) stabilabb komplexek kialakulását segíti elő, mint a vas(III), így az előbbi oxidációja káros a vörösbőr színére vonatkozóan. Ezt az állítást érdemes lett volna abszorpciós színekkel alátámasztani.

Ugyancsak gyakorlati vonatkozású a 3.2.3. alfejezet, mely azt tárgyalja, hogyan függ a malvidin-ellagasav kölcsönhatás az oldat alkoholtartalmától, ami a fermentációs időszakban játszhat fontos szerepet. A kísérleti eredmények alapján a termodinamikai paraméterek ugrásszerű változást mutatnak, amennyiben az alkohol-koncentráció 8-ról 10%-ra nő, míg ezen értékek alatt és felett hasonló mértékű koncentráció-növekedés vagy-csökkenés jóval szerényebb monoton változást idéz elő a paraméterekben és az oldószer-relaxáció időkből is. Elméleti számításokkal nem sikerült a jelenséget reprodukálni. Az az általános következtetés, hogy a szolvatációs héj összetétele jelentősen eltér a tömbfázisétól, nem magyarázza az ugrásszerű változást.

Ígéretesebb volt a fluoreszcencia-élettartamok vizsgálata az alkoholtartalom függvényében. Ennek során két exponenciális taggal leírható fluoreszcencia vs. idő függvényt kaptak, melyet azzal értelmeztek, hogy az emisszió a gazda antocianin két különböző szegmensétől (kromán és sziringol) származik. Ezt a javaslatot kísérletileg komoly bizonyítékokkal kellett volna alátámasztani, melyhez szükség lett volna a gerjesztési színek felvételére is, majd annak alapján számos megfelelő gerjesztési hullámhossz alkalmazásával felvenni az emissziós színeképeket, s így elkülöníteni a két különböző emissziós átmenetet. Azt a lehetőséget is ellenőrizni kell, hogy ugyanarról a magasabb gerjesztett állapotról nem történhet-e egy közvetlen emissziós lecsengés (alapállapotra), míg az ezzel párhuzamosan végbemenő belső konverzió eredményeképp egy alacsonyabb energiájú gerjesztett állapotból is fluoreszkál a molekula más lecsengési sebességgel. (Szerves molekulák esetén ez nem ritkaság.) A 3.2.8. ábrán alkalmazott indexelés ellentétben a 3.2.9. és 3.2.10. ábrán használttal (az élettartamjelöléseknél). Érdemes lett volna figyelni a következőket jelölésre.

A gyakorlati alkalmazásról szóló rész itt felesleges – az értekezés végén, „Az eredmények hasznosítása...” részben lett volna a helye. A kinetikai vizsgálatok (3.2.9. fejezet) az értekezés tárgykörét tekintve feleslegesen kerültek be, emellett olyan fontos információ is hiányzik a körülmények ismeretéhez, hogy a malvidin-kávésav elegyítést követően mennyivel később történt az etanol hozzáadása.

A 3.3. fejezet, mely az oldószer-elegyekre vonatkozó további vizsgálatokat tárgyalja rendkívül mozaikos és elnagyolt. Furcsa, hogy az előzőekben tárgyalt eredményekre hivatkozás – összefoglalás jelleggel – itt történik, holott a megfelelő (saját) publikációkra eredményeik részletesebb tárgyalása során kellett volna hivatkozni. E bevezető rész után megfelelő átkötés nélkül kerül sor az antracén vizsgálatának tárgyalására. Az oldószer-relaxációs időkre és anizotrópia élettartamokra vonatkozó szövegrész erősen elnagyolt, különösen a 3.3.2. ábrához kapcsolódó rész – ez utóbbi az első változathoz képest újdonságként került az értekezésbe, de beillesztését sajnos nem ilyen módon kellett volna megoldani. (Ezzel szemben az ábra előtt olvasható 2 mondat teljesen felesleges.)

A fenolszármazékok vizsgálatára vonatkozó rész, mely eredetileg megelőzte az antracénest, főként oldószer-relaxációs mérések eredményeinek tárgyalásával foglalkozik. Ezeket maga a szerző is inkább előzetes eredményeknek tekinti, melyekből egyértelmű következtetés nem vonható le, vagyis nehéz a rendszert megfelelően leíró modellt alkotni. Ezen az újabb, nagyobb etanol móltörtekre kiterjedő mérései eredmények (melyeket a nem hivatkozott 3.3.4. ábra mutat) sem változtattak lényegesen, noha érdekes tendenciát tártak fel a víz-etanol elegy összetételének hatását illetően. Mindezek tükrében kissé erőltetettnek tűnik a 3.4. fejezet beszúrása, mely egy oldalt sem tesz ki, s az oldószer-elegyek tömbfázisának szerkezetével foglalkozik. Konkrét eredményként (a szintén nem hivatkozott, de még a mellette lévő szöveghez sem közvetlenül kapcsolódó) 3.3.5. ábrán mutatja be azokat a kvantumkémiailag számítások révén kapott klasztereket, melyek víz-metanol elegy tömbfázisában fordulhatnak elő. A bírálónak az a benyomása, hogy ez a rövidke, az előző témákhoz szorosan nem illeszkedő fejezet csak azért került az értekezésbe, hogy újabb saját publikációkra hivatkozást tegyen lehetővé.

Ahogy az előzetes áttekintésben már utaltam rá, a részletes tárgyalást egy összefoglalás követi, mely a tézisfüzet megfelelő (annak döntő hányadát kitevő) részének másolata. Ez 24 pontból áll, melyek a tárgyalás 3 fő témája alapján képeznek csoportokat. Mivel azon 32 publikáció fő eredményeit tekintik át, melyekre az értekezés épül, egy-egy pont általában 1-2 cikkhez kapcsolódik. Így, ha ezek tézispontoknak tekintendők, meglehetősen mozaikos összeállítást tükröznek. Tetézi ezt, hogy több tézispont olyan részeket is tartalmaz, melyek a részletes tárgyalásban nem is szerepeltek, mint pl. a 11. pontban, ahol Raman spektroszkópiás vizsgálatokra hivatkozik. (A készülék ugyan felsorolásra került a kísérleti rész végén, de az általa nyert eredményekre nem tér ki az értekezés). Hasonló a 22. pontban olvasható BSA konformáció-változás, mely mindössze a kísérleti részben került említésre. A 23. pont szén nanocsövekkel kapcsolatos vizsgálatokat említ, melyek ugyancsak hiányoznak az eredmények tárgyalásából. E következetlenségek egy része valószínűleg abból a szándékból eredt, hogy az értekezés alapjaként megjelölt 32 publikáció mindegyike valahol hivatkozásra kerüljön.

Célszerűbb lett volna a témájukban egymáshoz közelebb álló pontokat összevonni, s egy kevesebb összefoglaló (tézis)pontot tartalmazó, de áttekinthetőbb és a kapcsolódásokat, összefüggéseket jobban kiemelő összeállítást készíteni. Erre irányuló kísérlet érzékelhető a tézisfüzetben, ahol a 24 pontot követően egy, már egyértelműen tézispontoknak nevezett 7 pontba sűrítette a szerző legfontosabbnak ítélt új tudományos eredményeit. Ezek nem mindegyike rendelkezik egy tézistől elvárható tulajdonságokkal. Így a 2. és a 3. pont nem nevezhető tézisnek. (Az 1. pont utolsó mondata sem illik egy tézishez. Ilyen jelenség a 4. és 7. tézispontnál is tapasztalható.) Az előző változatban nem szereplő 5. tézispont, olyan eredményekre utal, melyek – ahogy a 3.1.3.8. al-fejezet értékelésénél már említésre került, nem kapcsolódnak szorosan az értekezés témájához (aszimmetrikus olefinek disszociációja, heterogén katalízis).

A fentiek értelmében a 7 pontból csak 5 fogadható el tézisnek, melyek közül azonban az 5. sorszámút csak részben indokolják az értekezésben leírtak. Mindezek a megállapítások nem vonják kétségbe, hogy az értekezés alapjául szolgáló közlemények színvonala, újdonságtartalma megfelelő az MTA doktora cím elnyeréséhez. Azonban ezeket az eredményeket egy gondosan összeállított, logikusan felépített és áttekinthető, a kapcsolódó témákat megfelelően szintetizáló értekezésben is be kell mutatni, melynek alapján a legfontosabb tudományos újdonságok is szabatos megfogalmazásra kerülnek a tézispontokban. Ez a feladat is odafigyelést, pontosságot és kreativitást igényel. Az erre vonatkozó

igényességgel a szerző elsősorban nem magát, hanem azt a tudományos közösséget tiszteli meg, melyhez tartozik, s amelytől munkája elismerését kéri.

Az előzőekben leírtak következtében nem tudom tiszta lelkiismerettel javasolni az értekezés nyilvános vitára bocsátását, mert azzal lebecsülném az MTA doktora cím jelentőségét és presztízsét – melynek biztosítására az Akadémia küldetésének legfrissebb megfogalmazása is utal –, s azoknak a teljesítményét, akik elegendő energiát és figyelmet fektettek az elnyeréséhez szükséges, megfelelő színvonalú dolgozat és tézisek összeállításába.

Veszprém, 2020. január 16.



Dr. Horváth Ottó  
az MTA doktora  
egyetemi tanár