

**Opponensi vélemény**  
Tarczay György  
**Kísérleti és elméleti molekulaszpektroszkópai vizsgálatok III.**  
c. doktori művéről

Tarczay György az MTA Doktora címért benyújtott értekezésében a mátrixizolációs spektroszkópia segítségével végzett magas színvonalú molekulaszakvizsgálati kutatásainak eredményeiről mutat be válogatást. Kitűnik, hogy a pályázó hosszú ideje dolgozik e területen, és hogy a kutatásokhoz a lehetőséget az eljárással kapcsolatban folytatott laboratórium-építési, módszerfejlesztési valamint iskolateremtő tevékenysége biztosította.

### **Formai értékelés**

A dolgozat terjedelme 158 oldal, melyben a pályázó tézisei is beleértendők. A technikai kivitelezés tiszta, elegáns, könnyen áttekinthető. A doktori mű tudományos igényességgel készült.

A pályázó a magyar szaknyelvet szakszerűen és érthető módon fogalmazva használja. Néhány esetben meg kellett teremtenie a magyar szakszavakat, amit sikeresen tett meg. A dolgozat olvasásakor külön élvezetet nyújt, hogy helyesírási hibák gyakorlatilag nincsenek benne, és a szerző a mai divatot elkerülve a vesszőket sem spórolja el. Hadd említsem meg azonban, hogy a magyar kémiai helyesírás szabályai szerint az angol „singlet” magyarul szingulettnek, a „triplet” pedig triplettnak írandó.

A szövegben van néhány, óhatatlanul előforduló, az értelmet nem zavaró elírás, néhány esetben a nyomda mai ördöge, a „másolás-beillesztés” technika jóvoltából számadatok ismétlődnek, egy-két esetben fejtörést okozva az olvasónak. A néhol előforduló helytelen szóhasználat és elírás néhány példáját a bírálatom függelékében idézem illetve a dolgozat nyomtatott példányában megjelöltem.

A tézisek száma meglehetősen nagy, de –tekintettel a szerző széleskörű aktivitására– nehéz lett volna kevesebb tézispontban érthetően összefoglalni tevékenységének legfontosabb eredményeit. A bíráló munkáját könnyítette volna, ha a téziseket egyes szám első személyben fogalmazza meg. Erről részletesebben írok a függelékben.

A formai értékelést összefoglalva elmondható, hogy a pályázó dolgozata messzeemenően teljesíti a doktori értekezéssel kapcsolatos feltételeket.

### **Szakmai értékelés**

A dolgozat szakmai tartalma még a formai tulajdonságainál is nagyobb esztétikai, és ami több, tudományos élményt kínál.

Az első tartalmi rész a kovalens pszeudohalogenidek molekulaszakvizsgálata területén végzett, a második az aminosavak és peptidek konformereinek detektálásával, energetikai és molekularezgési tulajdonságaival kapcsolatos, a harmadik pedig konformációváltozások során megfigyelt kvantummechanikai alagúteffektus megfigyelésével és jellemzésével foglalkozó vizsgálatokról szól. A dolgozatot egy rövid, a mátrixizolációs spektroszkópia alapjait és az ELTÉn kiépített laboratóriumot bemutató fejezet indítja, a második és harmadik részt egy metodikai fejlesztésekről beszámoló rövid fejezet köti

össze. Bár más gondolatmenet esetleg hatékonyabban vezethette volna az olvasót, a szerző szerkesztésmódja így is sikeresnek tekinthető.

Megállapítható, hogy Tarczay György nagy hozzájárulást tett a hazai spektroszkópia fejlődéséhez már pusztán azzal is, hogy a vizsgálatokhoz megteremtette a kísérleti feltételeket: megszerezte a vagy megépítette laboratóriumában a mátrixizolációs spektroszkópiához szükséges vákuum-, hűtéstechnikai és mintapreparációs eszközöket, továbbá hatékonyan tudnak üzemeltetni és használni több spektroszkópiai technikát.

Kiemelendő, hogy a szerző minden vizsgált molekuláról szerkezeti és spektroszkópiai adatokat számított elméleti –kvantumkémiái és rezgési spektroszkópiái – módszerekkel, igazolva azt a tételt, hogy magas színvonalú kísérleti munkát csak olyan kutatók tudnak végezni, akik az elméletben is nagyon jól képzetek. A számított adatok a kísérletek értelmezését, az átmenetek hozzárendelését segítették, abban nem egyszer alapvető szerepük volt.

Először a metodikai fejezet értékeit mutatom be.

A szerző e viszonylag rövid szekcióban egy elméleti és hat kísérleti módszer fejlesztésében elért eredményét mutatja be. Az elmélet területén az ELTE kvantumkémiái iskola méltó képviselőjeként a Pulay-féle skálázási módszert alkalmazza sikerrel a kvantumkémiái módszerek által hibásan jósolt rezgési frekvenciák korrekciójára. A módszer használhatóságát jól illusztrálja, hogy azt nem egy kísérleti vizsgálatában a hozzárendeléshez, gyakran a konformerek azonosításához sikeresen alkalmazza. A kísérleti módszerek területéről két eredményét emelném ki. Megmutatta egyrészt, hogy a mátrixizolációs vibrációs cirkuláris dikroizmus alkalmas konformáció-analízisre és flexibilis molekulák abszolút konfigurációjának meghatározására; másrészt, hogy a közeli infravörös lézerbesugárzással kombinált mátrixizolációs spektroszkópia viszonylag nagy molekulák konformáció-analízisére és a konformációváltozás kinetikájának vizsgálatára is használható.

A pályázó által kísérleti úton szerzett új tudományos ismeretekkel kapcsolatban a következő a véleményem.

Az átlag vegyész számára kurióznak tekinthető pszeudohalogenid-származékok előállításával és mátrixizolációs spektroszkópiái vizsgálatával a szerző letette névjegyét a szakterületen. A HNCS és származékai, a nitril-szulfidok illetve belőlük gyűrűzáródással keletkező egyes tiazirinek spektroszkópiái jellemzése nemcsak a rezgés, hanem több esetben az elektronátmenetek detektálására és hozzárendelésére is kiterjed. A vizsgált, legtöbbször rendkívül instabil vegyületek közül többet a szerző állított elő először, nem egynek a létezését pedig a korábbi, bizonytalan adatok pontosításával illetve kiegészítésével igazolta.

Az e területen elért vizsgálati eredmények közül hármát emelnék ki.

Az egyik az NCCNS molekula előállítása és az az egyértelmű és konzisztens modell, amivel az azzal kapcsolatos megmagyarázhatatlannak tűnő kísérleti eredmény együttest érthetővé és áttekinthetővé tette. A dolgozat e részének külön erénye, hogy a szerző ellenállt annak a kísértésnek, amit az eredmények akkumulációjának időbeli sorrendje és a megoldhatatlannak látszó kérdések bemutatása kínál, és helyette a már kitisztult képet mutatta be.

A másik nagyon érdekes eredmény az FCNS molekula előállítása és fotokémiái viselkedésének megértése. E molekulának és izomerjeinek nemcsak a rezgési szinképeit

vette fel és értelmezte, hanem az ultraibolya spektrumukat is. Azzal, hogy megmutatta, hogy az FCNS gyűrűzáródása és a gyűrű felnyílása eltérő kinetika szerint történik, egy rendkívül érdekes nemadiabatikus jelenségre hívta fel a figyelmet, és együttműködő partnereivel modellt szolgáltatott rá.

A harmadik kiemelendő kutatási téma a HCNSe és a nitrilszelenidek előállítása és jellemzése, ahol a szerző gyakorlatilag szűz területen járt. Vizsgálataival megteremtette az alapokat ezen vegyületek kötésviszonyai és a vegyületsorozatokban érvényesülő tendenciák megértéséhez.

A fejezet végén az alkoxil- és arilperoxil gyökök vizsgálatáról egy nyúlfarknyi beszámoló található, amiben viszonylag kevés kiforrott adat szerepel. Látható viszont belőle, hogy a szerző laboratóriuma alapvető molekulák, pl. a benzol fotolízisének mechanizmus-vizsgálatához fog tudni eddig nem elérhető kísérleti adatokat szolgáltatni. A sokatígérő perspektíva ellenére ezt a három oldalt nyugodtan ki lehetett volna hagyni a dolgozatból: a szerzőnek ezek nélkül is bőségesen elegendő eredménye van.

Az átlag vegyész ismereteihez közelebb állnak a konformációvizsgálatokkal kapcsolatos eredmények. Könnyen lehet, hogy ezek nagyobb visszhangot keltenek majd, mint a szerző szerzetlenkémiai eredményei. Ennek nem az oka, hogy az utóbbiak szakmai színvonala alacsonyabb volna, hanem azért, mert a biológiához közelebb álló területként sokkal több érdeklődő figyelmére számíthatnak. E terület részleteiben nem vagyok járatos, azt azonban meg tudom állapítani, hogy e kutatási témában, az előzőhöz hasonlóan, szerző számos eredeti és egyedi eredményét mutatja be a dolgozat. Ezek megismerése során kiderül, hogy a szerző a mátrixizolációs technika egyik legmondosabb, leprecízebb és leginnovatívabb ismerője és alkalmazója. Bemutatja, hogy a mátrixizolációs technikával spektroszkópia különböző változataival számos aminosav és peptid konformációinak energiaviszonyait állapította meg, nem egy esetben a korábbi hibás eredményeket, hozzárendeléseket korrigálva, illetve korábban nem ismert konformereket detektált. Nagyon szellemesnek tartom, hogy a mátrix üregeinek különböző jellege miatti spektrumváltozásokból is hasznos információkat származtatott.

Rendkívül érdekes az alagúteffektus vizsgálatával kapcsolatos fejezet, amelyben megmutatja, hogy több molekula egyes konformációváltozásai alagúteffektus révén játszódhatnak le, és kvantitativ megmutatja a folyamatok sebességét.

A szakmai tartalmat illetően megállapítható, hogy a szerző rendkívül magas színvonalú szakmai munkát végzett, és számos eredménnyel gyarapította a ismereteinket a szakterületen.

A következő kérdésekkel kapcsolatban kérem a pályázó véleményét.

1. Számos nitrilszulfid és -szelenid rezgési spektrumát meghatározta és értékelte. A mintavegyületek olyan sorozatokat alkotnak, melyekben a rezgési frekvenciákból a sorozaton belül a kötés természetének változására lehet következtetni. Egy esetben erre mutatott is példát, de véleményem szerint több lehetőség volna a kötéstermészet elemzésére. A kérdéseket a nitril-szulfidok és -szelenidek esetére fogalmaztam meg, de valószínűleg ki-

terjeszthetők a nitril-oxidokra illetve az C,N,X permutációjával kialakítható vegyületek kötésviszonyainak összehasonlítására is.

Ezzel kapcsolatban hét röviden megválaszolható kérdésem van. Minden kérdésnek akkor van értelme, ha az egyes kötésnyújtási módusok határozottan elkülönülnek, és a köztük fellépő csatolás az egy, esetleg kétkvantumos gerjesztések esetén is minimális marad.

Az acetonitril-szulfid és a dicián-szulfid C-C nyújtási frekvenciája alig különbözik egymástól, pedig a CH<sub>3</sub> és a NC csoport jellege erősen különbözik.

a) *Lehet-e az erőállandók közelségét a metilcsoport és a CNS hiperkonjugációjának megnyilvánulásaként értelmezni?*

A 41. oldalon a HCNS és HCNSe nyújtási frekvenciáit összehasonlítja a HCN-ével. A C–H nyújtás esetén minimális eltérést detektál mindkét molekulában és a Se esetén *nagyobb* a frekvenciacsökkenés. A C=N nyújtás esetén a frekvenciacsökkenés mértéke jelentősebb és a Se esetén *kisebb* az effektus. Ez utóbbit a N-Se kötés gyengébb mi voltának tulajdonítja. Ha a rezgési frekvenciákból a redukált tömegek segítségével megbecsüljük a harmonikus erőállandók viszonyát, akkor arra mindkét nyújtás esetén a Se vegyületében adódik nagyobb érték, a C–H és C=N nyújtásra rendre 1 és 17%-kal.

b) *Feloldható ez az ellentmondás?*

Érdekes módon mind a C–C, mind a C=N nyújtás becsült erőállandóinak viszonya a CH<sub>3</sub>CNX és a NCCNX vegyületpárokban is a fent idézett durván 1,2-es érték közelében van. Ebből két sejtést lehet származtatni.

Az egyik, hogy ha 1,2-re becsüljük a C=N erőállandók viszonyát, akkor az HgCNS sorozatra mért érték alapján becsülni lehet a HgCNSe vegyületek C=N nyújtási frekvenciáit.

c) *Lát erre alapot?*

A másik sejtés: ha a nyújtási módusok szeparálhatóak, akkor az erőállandók növekedése alapján azt lehet gondolni, hogy a S–Se csere a C–C kötés erősödésével jár.

d) *Lehet ennek fizikai értelmet tulajdonítani?*

A HCNO – HCNS – HCNSe sorozatban megmutatja a kötéserősségek csökkenésének mértékét.

e) *Érvényes ebben a sorozatban az N – X kötés erőssége és a nyújtási erőállandója közt a Badger-szabály?*

Az RCNX (R=H, CH<sub>3</sub>, NC, X=S, Se) sorozatban az N–X nyújtásra fenti módon becsült erőállandók alig változnak a H, CH<sub>3</sub>, NC sorozatban, ez esetben a Se esetén alacsonyabb az érték. A N–S nyújtás frekvenciája a R=F, Cl sorban növekszik a fenti három szubsztituenséhez képest, a becsülhető erőállandó pedig majdnem kétszeresére ill. háromszorosára nő.

f) *Lehetséges, hogy a halogének beépülésével az N–X kötés erősödik?*

g) *Ha igen, várható ez a tendencia a nitrilszelenidek esetén is?*

2. A dolgozatban többször említi, hogy az alkoxil- és aril-peroxil gyökök reakcióit szeretné a jövőben vizsgálni.

*Várhatóan milyen reakciók tanulmányozása lesz lehetséges mátrixizolációs körülmények között?*

3. A glicin UV fotodisszociációjának vizsgálatával kapcsolatban említi, hogy a dolgozatban közöltekén kívül újabb technikák alkalmazását tervezi.

*Ha sikerült a PEPICO és/vagy a konformerek reaktivitásbeli különbségének vizsgálata, kérem, ossza meg velünk az eredményeket!*

4. A konformációanalízisben számos esetben becsli meg termodinamikai úton az egyes izomerek relatív populációját.

*Kiszámította ezekben az esetekben az állapotösszegeket; ha igen, hogyan?*

5. Az aminosavak konformációváltásakor megnyilvánuló alagúteffektust tárgyalva egy esetben az Eckart-potenciál esetén érvényes módszerrel számította a transzmissziós koefficiens értékét a glicin ttc-VI<sub>p</sub> izomerjének átalakulási sebességének megbecsléséhez (133. old.). Számított adatot csak prócium-izotopomerre mutat be (mértet a glicin-*d*<sub>3</sub>-ra is – a propos: mely H-atomok helyett van D?).

*Mekkora lenne ezzel a modellel a deutérium izotópeffektus mértéke?*

Kérdéseim nem vetik fel az árnyékát sem annak, hogy a szerző bármely eredményével kapcsolatban kételyeim merültek volna fel. Inkább arra számítok, hogy a kérdések nyomán újabb érdekes eredményekről fogunk hallani.

A dolgozat tanulmányozása alapján az MTA Doktori Szabályzata szerint a bíráló által adandó nyilatkozatom a következő:

A) A szerző kiváló színvonalú kutatómunkát végzett, és nagy mennyiségű információval gyarapította ismereteinket a kovalens pszeudohalogenidek molekulaszervezete és az aminosavak és peptidek konformációviszonyai területén. Mindehhez megteremtette a kutatási feltételeket, és nemzetközi elismertségre tett szert.

B) A dolgozatban bemutatott eredmények két csoportba oszthatók. Egyrészt egyedülálló spektroszkópiai kísérleti módszereket és értékes elméleti kémiai módszereket fejlesztett ki. Másrészt a kísérleti és elméleti tudását összekapcsolva egyszerű molekulák –melyek közt több korábban nem ismert vagy nem bizonyítottan szintetizált is van– rezgési spektrumairól valamint aminosavak és peptidek konformációinak –melyek közt ismét több, korábban még nem látott fordul elő– relatív energiájáról szolgáltatott új tudományos eredményeket. Ezek újdonsága és mennyisége messze meghaladja a doktori címhez szükséges szintet.

C) A dolgozat számos tézist tartalmaz. Ezek mindegyikét új tudományos eredménynek tekintem és elfogadásukat a bíráló bizottság számára is javaslom. Kiemelésre méltónak tartom a következőket:

a. Bemutatta a mátrixizolációs rezgési cirkuláris dikroizmus spektroszkópiai módszer széleskörű alkalmazhatóságát.

b. Megmutatta, hogy a közeli infravörös lézerbesugárzással kombinált mátrixizolációs infravörös spektroszkópia segítségével viszonylag nagy molekulák konformációs analízise, konformerek detektálható mennyiségben történő előállítására lehetséges, és a módszert számos molekula szerkezetvizsgálatára alkalmazta.

- c. Elsőként előállította a tio- és szelenofulminsavat, a fluor-, klór- és cianohangyasavnitril-szulfidot és számos származékukat, és meghatározta spektroszkópiai jellemzőiket.
- d. Meghatározta három egyszerű esszenciális aminosav konformereinek energetikáját, spektroszkópiai tulajdonságaikat és szabályozottan előidézte a konformerek közti átmeneteket.
- e. Az általa kidolgozott módszerekkel modellpeptidek rezgési spektrumainak felvétele nyomán azok konformációs analízisével hozzájárult a peptidek konformációs tulajdonságainak megértéséhez.
- f. Megmutatta, hogy egyes szerves savak esetén a karboxilcsoport hidrogénatomjának helyzetében különböző konformerek egymásba alagúteffektuson keresztül játszódhatnak le.

Az eredmények színvonala, mennyisége és tudományos értéke és a bemutatás kiváló minősége alapján a mű elfogadását messzemenően támogatom, és javaslom a nyilvános védés megtartását.

Budapest, 2015. I. 31.



Lendvay György

## Függelék

### Néhány észrevétel szerkesztési, elgépelési illetve nyelvtani, helyesírási problémákról

A 28. oldalon az NCCNS számított frekvenciái a szöveg szerint 1874 és 601  $\text{cm}^{-1}$ , eltérően a 3.2.7. táblázattól. Ezek a számok viszont az előző oldalon helyesen szerepelnek, mint a CICNS megfelelő adatai.

Hasonló probléma lép fel az 50. oldalon, ahol a meghökken az olvasó, amikor azt látja, hogy “Az 1910  $\text{cm}^{-1}$ -es sávot ... egy ...vegyülethez lehet, rendelni, amelyek ... C–N nyújtási átmenetei a számítások szerint 2050 és 2100  $\text{cm}^{-1}$  (*sic*) közé esnek. Itt az 5 sorral fentebb leírt számok ismétlődnek.

Az 5.1.1. ábrán az energia egysége nincsen feltüntetve.

Az 5.5.1. ábrán a címben „glicin” van „citozin” helyett.

### Nyelvhasználati észrevételek

(mottó: A Magyar Tudományos Akadémiát a nemzet a magyar nyelv ápolására, a tudomány szolgálatára hozta létre – a Magyar Tudományos Akadémiáról szóló 1994. évi XL. törvény preambuluma)

Valamilyen oknál fogva a magyar nyelvben egyre gyakrabban előfordul, hogy a *robustus* szót *robosztus*-nak írják. A szó, mint sok idegen eredetű szavunk, egy latin szó, a *robustus* átvétele, értelme is ugyanaz (személyre vonatkozóan: tagbaszakadt, erős felépítésű, erőteljes; tárgyra: kemény, erős, masszív). A szó latin írásmódja és kiejtése szerint is u a második szótag magánhangzója, ezért nem helyes a szó eltorzítása.

A téves írásmód valószínűleg az angol *corroborate* ige (megerősít, alátámaszt, szentesít, egészre kiegészít, igazol) ismerőitől ered. Igaz ugyan, hogy *corroborate* forrása, a *corroborare* latin ige és a latin *robustus* melléknév egyaránt a *robur* (tölgy, erőteljesség, katonai erő) szóból származik, már a latinban elváltak, és nincs jogunk ezt ma felülírni.

A dolgozatban több esetben előfordul a “potenciális felület” kifejezés, valószínűleg az angol “potential surface” fordításaként, ahol azonban a „potential” nem melléknév. Erre a fogalomra a magyar szaknyelvben már meghonosodott a “potenciális-energia felület” és a “potenciálfelület” kifejezés. A dolgozatban ezek is előfordulnak. Érdemes lenne következetesen ezeket használni. A „potenciális-energia felület” esetében a szerző a helyesírási szabályzat előírásai közül azt választja, hogy a három alkotó szót egybeírja, egy kötőjelet alkalmazva. Viszont azt lehet észrevenni, hogy az írásmód nem teljesen következetes (a kötőjel néhol a potenciálist, néhol a felületet választja külön).

Ugyanezen fogalom megjelölésére gyakran használja a “PES” rövidítést. Sajnos ezt mások is használják, gyakran élő beszédben is. A nyelvnek ez a fajta „fejlődése” inkább a szegényedése. Ha a potenciális-energia felület, de még a potenciálfelület is túl hosszúnak bizonyul, és a rövidítés mindenképp szükséges, akkor inkább a „PEF” lenne a magyar nyelvben alkalmazandó.

**Egy megjegyzés az eredmények prezentációjával kapcsolatban**

Ezt a megjegyzést az MTA Doktori Tanácsban szerzett 6-éves tapasztalatom inspirálta. Általános igazság, hogy az igazi tudós nemcsak a tudománnyal, annak tárgyával, hanem kutatótársaival, munkatársaival szemben is szerény. Tarczay György a dolgozatának megírásakor ennek eklatáns példáját szolgáltatja, amikor a doktori értekezését többes szám első személyben fogalmazza meg. Viszont ezzel a doktori eljárásban résztvevő kollégáit, akik közvetlen közelről nem ismerik őt és munkáját, némileg nehéz helyzetbe hozza. Az ő feladatuk ugyanis az, hogy megítéljék, hogy mi az, amivel személyesen az MTA Doktora címre pályázó kolléga járult hozzá a tudományszak továbbfejlődéséhez. Ezért –bár egyébként a szerénység és udvariasság az ellenkezőjét sugallja– a doktori értekezésben, de legalább a tézisekben az egyes szám első személy használata kívánatos. Így a bírálók számára egyértelmű, mi a pályázó hozzájárulása a bemutatott eredményekhez, és nem kell sejtésekre vagy informális információgyűjtésre támaszkodniuk. Hangsúlyozom, hogy Tarczay György esetében fel sem merült annak az árnyéka sem, hogy saját eredményei nem lennének elegendőek a cím odaítéléséhez, de –mivel számos munkája együttműködésben készült– a tisztánlátást pusztán az egyes illetve többes szám első személyű fogalmazás megfelelő alkalmazásával könnyen elősegíthette volna.

---