

Válaszok DR. BUGLYÓ PÉTER bírálataiban feltett kérdéseire

Szeretném megköszönni bírálóm gondos és alapos figyelmét, amellyel dolgozatomat áttekintette, köszönöm hasznos és jobbító szándékú észrevételeit, építő szándékú megjegyzéseit. A továbbiakban kérdéseire adott válaszaimat csatoltam.

KÉRDÉSEK, VÁLASZOK:

Kérdés 1. A 3.1.2. fejezetben a 18 ligandum Mn(II) komplexében (19) a 6'-MeInd rövidítést lett volna célszerű használni, hiszen ott a ligandum deprotonált formában van jelen.

Válasz 1. A 18 ligandum a komplexeiben protonált és deprotonált formában is jelen lehet. Az IR spektrumban 3334 cm^{-1} -nél és 1600 cm^{-1} felett jelentkező erős rezgések a koordinált, nem deprotonált ligandumra jellemzőek. A deprotonált komplex jelei az 1600 cm^{-1} feletti gyenge rezgések lennének. Ez a magyarázat sajnos pontatlanra sikeredett a dolgozatban, vagyis a 6'-MeIndH rövidítés helyénvaló. Referenciák: a) J. Kaizer et.al. *Trans. Met. Chem.*, **29**, 630, (2004); b) J. Kaizer et.al. *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, 292, (2007).

Kérdés 2. A PHS enzim modelljeként használt Mn-komplex esetén véleménye szerint lehetett volna-e ESR spektroszkópiát használni a gyökös köztitermékek és a Mn(II) állapot detektálására a 23-30 egyenletekkel felírt javasolt mechanizmus szerint?

Válasz 2. Az ESR spektroszkópiát már korábban is sikeresen alkalmazták a PHS modellreakciók gyökös köztitermékeinek detektálására. Amennyiben esetünkben is kellően stabil gyökök keletkeznek, a módszer ugyanúgy alkalmazható lehetne.

Kérdés 3. A 23 komplex esetén nem kell-e számolni a tetramer disszociációjával oldatfázisban? Víztartalmú vagy vízmentes volt-e az oldószerként használt etanol? Megmaradhatnak-e az alkoholáhidak a 24 komplexben?

Válasz 3. Kinetikai vizsgálataink során nem használtunk abszolút etanolt, így az oldószer víztartalma is befolyásolhatja a komplex szerkezetét. Különböző piridin származékok alkalmazásával tapasztaltuk azt, hogy a másodlagos ligandumoknak jelentős szerepe van a szerkezet kialakításában és a reakciók kimenetelére is. Az alkoholáthidak jelenlétével tudjuk magyarázni a komplex enzimutánzó képességét, ugyanis azok biztosítják a megfelelő távolságot a rézionok között a katalitikus reakció létrejöttéhez. Kísérleteink végén nem próbáltuk újra felhasználni a katalizátort, ami alapján határozottan elmondhatnánk, hogy az alkoholáthidak megmaradnak-e, vagy sem.

Kérdés 4. A 44. ábrán bemutatott, a 31 komplexre vonatkozó szerkezet (deprotonált ftalazin NH-k) ellentmondásban levőnek tűnik a komplexre megadott összetétellel valamint a 61. oldal második bekezdésével (töltés nélküli ligandum).

Válasz 4. A dolgozat 134-es referenciáját alapul véve, a 31 komplexhez hasonló kétmagvú rézkomplexekben a ligandumot semlegesnek találták. Ezt a röntgendiffrakciós eredmények is alátámasztották. A szerkezetet ezek, és saját spektroszkópai méréseink alapján határoztuk meg, figyelembe véve a ligandum erős hajlamát tautomerizációra.

Kérdés 5. Megítélésem szerint a 16. és 19. táblázatbeli „összegképlet” és „molekulatömeg” kifejezések félrevezetőek, mert az adott komplexek polimer szerkezetűek.

Válasz 5. A 16. és 19. táblázatoknál az „összegképlet” és „molekulatömeg” kifejezések helyett valóban a koordinációs polimerek esetén használatos „empirikus képlet” és „monomer tömege” kifejezések lettek volna pontosak.

Kérdés 6. Az 57. ábrán a 44 komplex által katalizált H_2O_2 dizmutáció esetén mi indokolta a mérési pontokra illesztett görbe „lefutását”? Úgy tűnik, mintha itt egy késleltetési időtartam lenne a dioxigén képződésében. Hogyan értelmezhető ez az eltérés a másik, 46 komplex hatására történő oxigénképződéstől?

Válasz 6. A **44** és **46** dimer szerkezetű komplexek eltérő sebességgel disszociálnak aktív monomerekké. Ez a sebességi egyenletekben is mutatkozik. A fenil-glioxilsavat tartalmazó **44** komplex koordinációs övezetének közvetlen közelében egy karbonilcsoport található. Ennek elektronszívó hatása jelentős mértékben befolyásolja a komplex rézközpontjának elektronsűrűségét. A stabilitásban mutatkozó különbség és annak hatása a dioxigén képződésre ez alapján értelmezhető.

Még egyszer szeretném megköszönni bírálóm segítségét, hogy észrevételeivel nagyban segítette munkámat.

Veszprém, 2010. december 13.



Tisztelettel és köszönettel: Csonka Róbert (doktorjelölt)