

Bírálat

Keszei Soma József "SZENZORKÉNT ALKALMAZHATÓ FERROCÉNSZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA"

című PhD értekezéséről

Keszei Soma PhD értekezésében ferrocenil-ureidopirimidinek szintézisét és kísérleti, valamint elméleti módszerekkel történő vizsgálatát mutatja be. A szerkezetek jellemzéséhez számos analitikai módszer (pl. IR és UV-látható spektroszkópia, ^1H és heteronukleáris NMR, transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópia), valamint DFT számítások nyújtottak segítséget. A szilárd fázisú ferrocénszármazékokat szol-gél módszerek alkalmazásával szilikagélhez és grafit munkaelektrodokhoz rögzítette. Megállapította, hogy a részecskék üreges jellege a reakcióelegyhez adott víz mennyiségének függvénye, ami összhangban van azzal a feltevessel, miszerint a részecskék belsejében képződő üreget a vizes közegben megjelenő etanol/cetil-trimetil-ammónium-bromid cseppek alakítják ki. A módosított munkaelektrodok ciklikus voltammetriás mérések révén alkalmasak voltak semleges vendégmolekulák vizes, illetve szerves közegben való kimutatására. Vizsgálta az előállított vegyületek protonálódását is. Az egyik ferrocéntartalmú ureidopirimidin trifluormetán-szulfonsavval képzett komplexe alkalmasnak bizonyult röntgenkrisztallográfiás vizsgálatra is. DFT számítások segítségével arra a következtetésre jutott, hogy a protonált ureidopirimidin terméke savak konjugált bázisaival képes komplexeket képezni, melyek szerkezete szisztematikusan változik az eredeti savak erősségével. Az ureidopirimidin egység jelentősége abban rejlik, hogy erős hidrogénkötéseket képez különböző vendégmolekulákkal, melyek elektrokémiai detektálására a szintetikus receptormolekulákba beépített ferrocén redox egység biztosít lehetőséget. Témája így gyakorlati szempontból igen érdekesnek és jelentősnek számít.

A Jelölt eredményeit a tartalomjegyzék, az összefoglalók, a köszönetnyilvánítás és az irodalomjegyzék nélkül 85 oldalon ismerteti. A bevezetés és célkitűzés egy-egy, az irodalmi áttekintés 22 oldal terjedelmű, a négy fejezetre tagolt kísérleti rész 53, a metodikai rész 9 oldal hosszú. Az értekezést a 128 hivatkozást tartalmazó irodalomjegyzék zárja le. A dolgozat megértését 79 ábra és 4 táblázat segíti elő. Számszakilag úgy tűnik, mintha a disszertáció rövidült volna az első verzió óta, valójában ennek oka a sokkal jobb tördelés, aminek következtében eltűntek a hézagok némely oldalak aljáról.

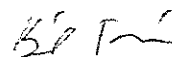
A dolgozat nagyon igényesen, kellő gondossággal elkészített munka, hibákat, elgépeléseket szinte nem is lehet találni benne. Az ábrák tetszetősek, a számított szerkezetek minősége is javult az előző verzió óta. (Egy apró kritika: a 24. és 26. ábrákon a karbonát ion írásmódja szokatlan és nem is konzekvens.) Egy-két apróságtól eltekintve az irodalomjegyzék is most már hibátlan. Elismerés illeti a Szerzőt a felvonultatott számos kísérleti és elméleti módszer felvonultatásáért és azok szakszerű használatáért.

Az előbírálattal során felvetődött kérdések javarészt megválaszolásra kerültek, így csak az alábbi felvetésekre lenné kíváncsi:

1. Az **5a** és **5a'** izomerek közti energiagát számítása tartalmazott-e oldószer korrekciót? A kísérleti és számításos eredmények elég jó egyezést adtak, azonban érzésem szerint (amennyiben ezek gázfázisú értékek) szolvatációval tovább lehetne pontosítani az aktiválási szabadentalpia értékét.
2. A Szerző a 38-39 oldalakon ezt írja: „Az optimált szerkezetből (33. ábra) látszik, hogy az **5a** vegyülethez hasonlóan a pirimidingyűrű egyik nitrogénje és a C–N–C–N láncban távolabbi karbamid-nitrogén között egy belső hidrogénkötés alakul ki, így ebben az esetben is két izomer képzelhető el”. Az ilyen kérdések tisztázásához az egyik legalkalmasabb eszköz a Bader-analízis (más néven QTAIM módszer) mely rengeteg egyéb előnye mellett a kötésiútvonalakkal „láthatóvá” tudja tenni az intramolekuláris (és persze az intermolekuláris) hidrogénkötéseket. Sőt, az Espinosa-féle összefüggés segítségével (E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 285, 170.) a kötési-kritikus pontban számított potenciális energiasűrűségből becsülhető az intramolekuláris hidrogénkötés energiája is. Történtek esetleg ilyen próbálkozások az intramolekuláris hidrogénkötések energiájának felderítése érdekében?
3. Majdnem ugyanez a kérdés merült fel bennem a gazda-vendég komplexekkel kapcsolatban is (2. táblázat). A QTAIM számításokon kívül informatívak lehetnek még az NCI (non-covalent interaction) elektronszerkezeti számítások, melyek kitűnően alkalmasak a van der Waals kölcsönhatások vizualizálására is.
4. Az NTO pályákhoz a Szerző egy próbaverziós szoftvert használt; csak megjegyezném, hogy ha rendelkezésre áll a GaussView program, akkor azzal is lehet NTO-kat megjeleníteni, amennyiben azok le lettek generálva a `pop=nto` paranccsal.

Ismételten dicséret és gratuláció illeti a szerzőt az elvégzett munka minőségéért, mennyiségéért és a színvonalas dolgozatért. Az értekezés nyilvános vitára bocsátását és sikeres védés esetén a PhD fokozat odaítélését javaslom.

Pécs, 2021. május 31.



Kégl Tamás
DSz, tudományos főmunkatárs