

VÁLASZ

Dr. Pap József Sándor

Keszei Soma József „Szenzorként alkalmazható ferrocénszármazékok előállítása”

című PhD értekezéséről írt bírálatára

Mindenekelőtt szeretném megköszönni Dr. Pap József Sándor bírálatát, illetve tanácsait és hasznos észrevételeit.

A válaszaim a bírálatban felmerült kérdésekre a következők:

1. *Végkövetkeztetése szerint az 5a ferrocenil-vegyület gyengébb savak észlelésére nem alkalmas. El tud képzelni olyan módosítást a molekulán, amellyel lehetővé válik gyenge savak észlelése?*

Igen, valóban a vizsgált vegyület erős savak és ezáltal ezek anionjainak kimutatását célozza. Többféle szerkezeti módosítást el tudok képzelni a molekulán annak érdekében, hogy gyengébb savak is vizsgálhatóvá váljanak. Mivel az érzékelés kulcsfontosságú lépése az anion fogadására alkalmas szerkezeti változás elérése, ezt pedig megfigyeléseim szerint protonálással érhetjük el legegyszerűbben, így érdemes lehet **5a** molekulát úgy módosítani, hogy bázicitása növekedjen. A módosítás eredményeképp gyengébb savak is kiválthatnák a szenzormolekula protonálását és az ezzel járó szerkezeti változást, amely a sav anionjának kötődését lehetővé teszi. Korábbi eredményeim alapján valószínűsíthető, hogy **5a** molekula karbonilcsoportjának oxigénatomján következik be a protonálás, így azt feltételezem, hogy a karbonilcsoport környezetébe épített elektronküldő csoportok hozzájárulhatnak, hogy kevésbé erős savak is vizsgálhatóvá váljanak. Ez legegyszerűbben talán a karbamid funkcióhoz kapcsolódó fenilcsoport szubsztitúciójával valósítható meg. Egy további lehetőség lehetne, ha karbamidszármazékok mellett guanidinszármazékokat is számításba vennénk, hiszen szerkezetileg nagyon hasonlóak, mégis jóval bázikusabbak karbamid analógjaiknál.

2. *A gazda-vendég komplexképződés, és ennek hatása a Fc^+/Fc átmenet redoxpotenciáljára lehetővé tette a 2,3-diamino-piridin és a melamin észlelését. Mit gondol, milyen analitkoncentrációnál lehet az érzékenységi küszöb? Milyen egyéb molekulák jelenléte zavarhatja meg az észlelést?*

Sajnos az analitikai alkalmazhatóságra vonatkozóan ez idáig nem végeztem részletes kísérleteket. A vizes közegben végzett kísérletek során 0,3 M koncentrációjú melamin oldat esetén csak 20 mV nagyságú eltolódást figyeltem meg. Azt gondolom, melamin esetén nagyjából ez az a koncentráció, ami a jelenlegi módosított elektródok esetében az

érzékenységi küszöböt jelenti. Mivel az eltolódás nagysága a komplexképződésre vonatkozó egyensúlyi állandóval arányos, azt gondolom, hogy hígabb analitoldat esetén már olyan minimális eltolódásokat láthatnánk csak, amelyek már a módszer hibahatárán belül esnének. Ezek alapján úgy látom, a melaminérzékelés esetén a „szenzor” gyenge teljesítőképességének fő oka a közeg polaritása. Erre utal az a tény is, hogy a kvantumkémiai számítások szerint a melamin hasonlóan stabil komplexek kialakítására képes, mint a 2,6-diaminopiridin, ennek ellenére mégis egy nagyságrenddel nagyobb katódos eltolódást tapasztaltam utóbbi vendégmolekula megkötését célzó szerves közegű kísérletek közben, jóval hígabb analitoldatok esetén.

A jövőben szeretnék további kísérleteket végezni arra vonatkozóan, milyen módon lehet felülkerekedni a vizes közeg hidrogénkötések szempontjából kompetitív hatásain. Erre megoldást jelenthet további hidrogéndonor vagy -akceptor csoportok beépítése **5b** molekulába, vagy az elektródfelületet borító szilikaréteg morfológiájának finomhangolása.

A gyakorlati megvalósítás egyik problémája, hogy a melamint az iparban általában cianursavval együttesen alkalmazzák, melynek a szenzorhoz való kötődése szintén elképzelhető. A cianursav zavaró hatásainak kérdésére további mérések, illetve számítások adhatnak választ.

3. *Eredményei alapján mire számít, alkalmasak lehetnek-e az E-Sil típusú módosított elektródok vendég savanionok észlelésére? Tettek ezekkel valamilyen próbát?*

Ilyen jellegű kísérleteket nem végeztem, aminek oka, hogy egyrészt amennyiben a savanionokat só formájában adagolom az oldatban, a fogadásukra alkalmas kötőhely – protonálódás hiányában – nem tud kialakulni, másrészt, ha a savanionokat sav formájában adagolom, megtörténhet a protonálás és detektálható lehet az anion, azonban félok, hogy az erős savak hatására az elektródfelületen létrehozott szilikarétegek hidrolízise miatt az érzékelőelem lemosódása következik be.

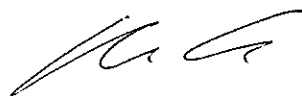
A felvetés azonban érdekes és azt gondolom érdemes megoldást keresni a problémára. Véleményem szerint **5b** vegyület poszt szintetikus rögzítésének megoldásával áthidalható lenne a probléma. Erre (ahogy arról korábban beszámoltam előbírálati válaszómban) történtek már kísérletek korábban, azonban ez idáig nem sikerült megvalósítani.

4. *Átmenetifém-ionok (pl. Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , stb.) vajon létesíthetnek koordinatív kötést a ferrocenil-származékok N-donor csoportjaival? Van arra vonatkozó sejtése, hogy ez hogyan hat a redox tulajdonságokra?*

volt, azonban ICP mérések alapján egyértelművé vált, hogy a fémion koordinációja a ferrocén oldallánc bomlásával járt együtt. Ennek megfelelően a komplex redox tulajdonságainak vizsgálata sem volt lehetséges.

Ismételten köszönöm Dr. Pap József Sándor gondos bírálatát, amivel hozzájárult a dolgozatom színvonalának javításához. Az értekezésemről alkotott kedvező véleménye és hasznos észrevételei nagy segítségemre lesznek későbbi munkám folyamán.

Veszprém, 2021. 06. 03.



Keszei Soma József