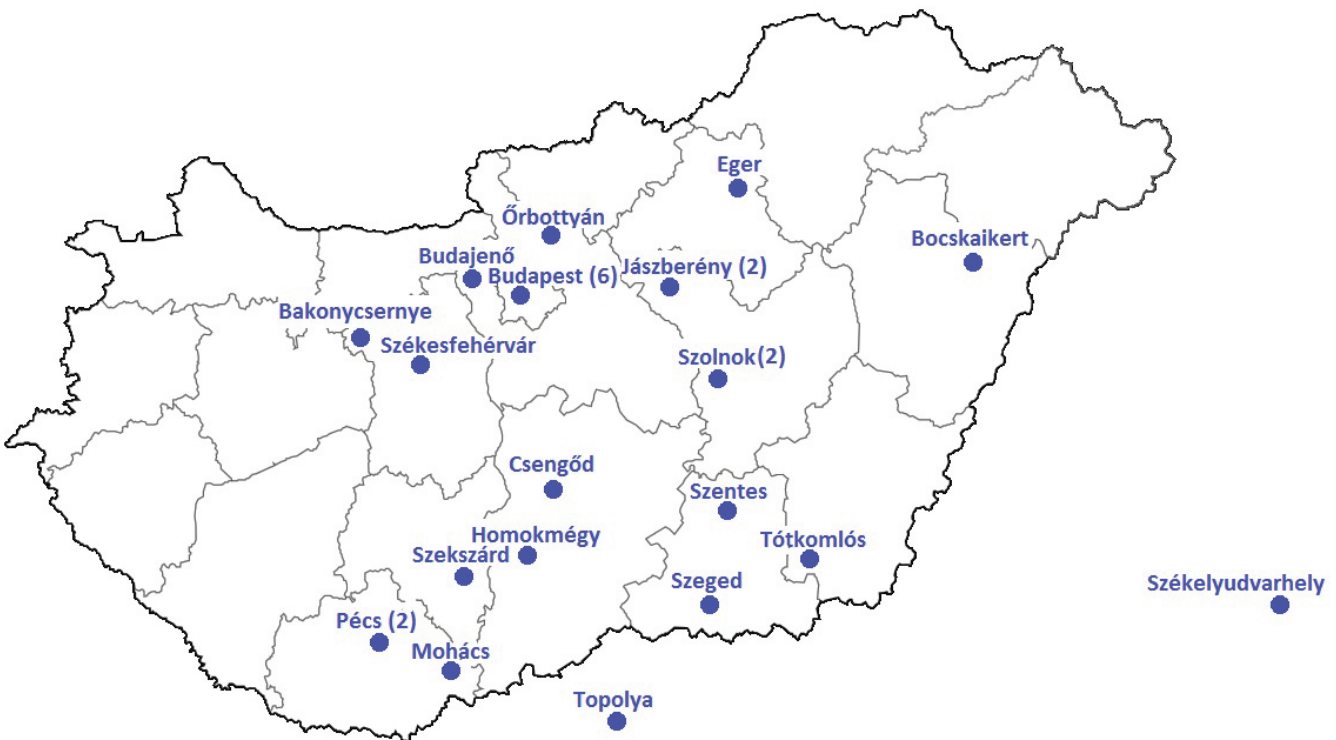


AKI kíváncsi kémikus

nyári kutatótábor 2014

KRÓNIKA



AKI kíváncsi kémikus
nyári kutatótábor **2014**

KRÓNIKA

MTA Természettudományi Kutatóközpont

Pataki Csaba emlékére

Felelős kiadó: Dr. Tompos András
Kiadja. MTA Természettudományi Kutatóközpont
1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.
Honlap: www.ttk.mta.hu/kutatotabor

Szerkesztő: Lendvayné dr. Győrik Gabriella
Borítóterv és tördelés: Kovács János

Készült a Possum Kft gondozásában
Felelős vezető: Várnagy László
Tel.: + 36 209-345-318
e-mail: info@possumkft.hu
ISBN: 978-963-7067-30-3

Az „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábor az MTA Természettudományi Kutatóközpont és a Magyar Kormány „A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű energiatárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása” című KTIA AIK 12-1-2012-0014 pályázat pénzügyi támogatásával jött létre.



TARTALOMJEGYZÉK

	ELŐSZÓ	4
1	KUTATÓTÁBOR ÚJ HELYEN	5
2	RÉSZTVEVŐK	6
3	TÉMÁK / TÉMAVEZETŐK / DIÁKOK	8
4	PROGRAM	10
5	MINISZIMPÓZIUM	13
6	LABORMUNKÁBAN	14
7	DOLGOZATOK	
	<i>Balaton Vince</i>	
	Kemilumineszcens kísérletek	16
	<i>Bekő Anna, Szabó Luca</i>	
	Bioortogonalizált fluoreszcens jelzővegyületek szintézise	19
	<i>Gábor Gergő, Pataki Csaba, Zeller Bálint</i>	
	Új szerves molekula előállítása	24
	<i>Lévay Klára, Tyukodi Levente</i>	
	A sejtmembrán egyszerű modelljei	28
	<i>Porogi Anna</i>	
	Liposzómás gyógyszerhordozók előállítása	34
	<i>Bobor Péter, Ember Orsolya, Nagy Ferenc István</i>	
	Feszültség nélkül mindennap - avagy a magnézium szerepe idegsejtjeink működésében	38
	<i>Barna Antónia</i>	
	Nanotechnológia Kérdezz! Felelek	42
	<i>Nagy Kristóf Márk</i>	
	Hidrogén előállítása metanol fotokatalitikus reformálásával	45
	<i>Szalóki Laura, Várda Ernák Ferenc</i>	
	Biokarbonsavak átalakítása hasznos vegyi anyagokká	50
	<i>Perényi Domonkos, Szigetvári Barnabás</i>	
	Óriásmolekulák – A széleskörű lehetőségek világa	53
	<i>Csorba Benjámín</i>	
	Rétegszilikát polimer nanokompozitok előállítása és jellemzése	56
	<i>Romsics Imre</i>	
	Keményítő alapú polimerek	61
	<i>Óvári György</i>	
	Starch Based Polymers	67
8	HOZZÁJÁRULÁSOK	71
9	TÁBORI ÉLET KÉPEKBEN	72

ELŐSZÓ

Az MTA Természettudományi Kutatóközpont 2014-ben, az év első hónapjaiban költözött Lágymányosra, a Magyar tudósok körútjára. A megváltozott környezet új kihívások elé állította a kutatóközpont munkatársait, majd a nyár derekán a kutatótábor szervezőit is.

A hatodik „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábor témáit az MTA Természettudományi Kutatóközpont három intézete, az Anyag- és Környezetkémiai Intézet, a Szerves Kémiai Intézet és a Kognitív Idegtudományi és Pszichológiai Intézet adta. Ezeknek a témáknak a kutatására jelentkeztek a kémia iránt érdeklődő diákok. A nagyszámban érkezett pályamunkák alapján az intézetek vezető kutatóiból álló bíráló bizottság kiválasztotta azt a 27 diákot, akik június végén bekapcsolódhattak a kutatómunkába.

Hétfőtől péntekig tartott a munka a laborokban. A diákok modern kísérleti berendezéseket használtak, új vegyületeket állítottak elő, műszerekkel vizsgálták különböző anyagok tulajdonságait. A mérési adatokat kiértékeltek, majd következtetéseket vontak le az eredményeikből. A tábori események csúcspontja a zárónapi miniszimpózium volt, ahol a diákok előadásokban foglalták össze mindazokat a szakmai tapasztalatokat, amiket a hét folyamán összegyűjtöttek. A miniszimpóziumra a diákokon, témavezetőkön, érdeklődő kollégákon kívül a volt kutatótáborozók közül is többen eljöttek. Örömteli volt látni, hogy az előadások után a büféasztalok mellett kötetelen beszélgetés alakult ki az elmúlt hat év kutatótáborozói között.

A kutatótáborban végzett munkára a koronát azok a dolgozatok tették föl, amiket otthoni munkában készítettek el a résztvevők. A dolgozatokat, valamint a tábor eseményeit felelevenítő képeket tartalmazza a jelen krónika.

Ezzel a krónikával köszönjük meg a diákok tanárainak és iskoláinak, hogy sok-sok éven keresztül csepegtetik beléjük a tudást, családjuknak pedig, hogy nyugodt háttérrel biztosítanak a fejlődésükhöz.



Dr. Tompos András
igazgató

1 KUTATÓTÁBOR ÚJ HELYEN



Alig telt el néhány hónap azóta, hogy beköltöztünk az ELTE és a BME kampusza szomszédságában lévő új épületünkbe, 27 fiatal kutatójelölt – a hatodik kémia kutatótábor diákcsapata – jelent meg a kutatóközpontban.

Hétfőn reggel a kutatótábor megnyitóján már ismerősként köszönthették egymást a 19 – közöttük két határon túli – településről érkezett diákok, hiszen előző délután egy játékos csapatépítő tréningen már találkozhattak. A megnyitó ünnepségen a köszöntő után Tompos András igazgatónak a „Tüzelőanyag-cellák szerepe a megújuló energiaforrások hasznosításában” című előadását hallgatva egyértelművé válhatott a diákok számára, hogy

ez a hét a tudományról fog szólni. Az esti programokkal, a kirándulással, sporttal, játékokkal igyekeztünk önfelelt kikapcsolódást nyújtani a diákoknak, hogy aztán másnap újult erővel tudjanak a feladataikra koncentrálni. A közös munka és szórakozás közben a más-más háttérrel rendelkező, de hasonló érdeklődésű fiatalok jobban megismerhették, és megtanulták elfogadni egymást. Több esetben komoly barátságok is szövődtek közöttük.

A kutatótáborban művelt témák közül hármat a Szerves Kémiai Intézet, egyet a Kognitív Idegtudományi és Pszichológiai Intézet, kilenc témát pedig az Anyag- és Környezetkémiai Intézet munkatársai irányítottak. A szerves kémiai laboratóriumokban dolgozó diákok kemilumineszcens anyagokat, bioortogonalizált fluoreszcens jelzővegyületeket és egy új gyógyszeralapanyag molekulát szintetizáltak. A biokémiai természetű témákkal foglalkozó középiskolások vizsgálták, hogy hogyan épül fel a sejtmembrán, tanulmányozták a magnézium szerepét az idegsejtek működésében, és liposzómás gyógyszerhordozókat állítottak elő. Akik anyagkémiai kutatásokban mélyedhettek el, ők óriásmolekulákat, valamint rétegszilikát polimer nanokompozitokat állítottak elő, keményítő alapú polimerek tulajdonságait vizsgálták, különböző működési elven működő mikroszkópokkal az anyag nanoméretű struktúráját is láthatták, továbbá azt tanulmányozták, hogy mi történik, ha egy molekulát fénnel gerjesztenek. Az energiagazdálkodással foglalkoztak azok a környezeti kémiai témák, melyekben katalizátorok segítettek hidrogént előállítani és biokarbonsavakat hasznos vegyi anyagokká átalakítani.

Kutatótáborunk célja a tehetséggondozás mellett a fiatalok pályaválasztásának a segítése is. Amellett, hogy megmutatjuk nekik, mit és hogyan dolgozik egy kutató vegyész, azt is megtudhatták, hogy mely egyetemeken keresztül vezet az út a kívánt pályához. Ebben négy év óta nagyon sokat segítenek azok a volt kutatótáborozók, akik már egyetemre járnak. Tőlük közvetlen, kézzelfogható és hiteles információt kaphattak az egyetemekről a középiskolás táborozók.

Az elmúlt hat tábor után kapott visszajelzésekből tudjuk, hogy a kutatótábor sokat jelentett mind a kutatótáborozók, mind a témavezetők számára. A közöttük kialakult bizalom eredménye, hogy a volt kutatótáborozók közül sokan egyetemistaként kutatóközpontunkban készítik TDK dolgozataikat és diplomamunkáikat. Bízunk benne, hogy a tehetséggondozó munkánkat tovább tudjuk folytatni, segítve ezzel a kutatói utánpótlás nevelését a természettudományok területén.

Lendvayné dr. Győrik Gabriella
szervező

2 RÉSZTVEVŐK



Ember Orsolya

Verseggy Ferenc Gimnázium,
Szolnok



Balaton Vince

Kecskeméti Református
Gimnázium
Kecskemét



Gábor Gergő

Nyíregyházi Főiskola Eötvös
József Gyakorló Általános
Iskola és Gimnázium
Nyíregyháza



Barna Antónia

Leövey Klára Gimnázium,
Budapest



Hóhn Dávid

SZTE Ságvári Endre Gyakorló
Gimnázium,
Szeged



Bekő Anna

Tamási Áron Gimnázium,
Székelyudvarhely, Románia



Kiss Orsolya Anna

Eötvös József Gimnázium,
Budapest



Bobor Péter

Orosházi Táncsics Mihály
Tehetséggondozó Gimnázium
Orosháza



Klim Dávid

Soós István Borászati
Szakközépiskola,
Budapest



Csorba Benjámín

Egri Szilágyi Erzsébet
Gimnázium és Kollégium
Eger



Lévay Klára

Teleki Blanka Gimnázium,
Székesfehérvár



Demeter Olivér

ELTE Apáczai Csere János
Gyakorlógimnázium,
Budapest



Nagy Ferenc István

Bonyhádi Petőfi Sándor
Evangelikus Gimnázium és
Kollégium
Bonyhád



Nagy Kristóf Márk

Vörösmarty Mihály
Gimnázium,
Érd



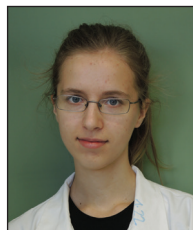
Romsics Imre

Szent István Gimnázium,
Kalocsa



Nánási Dalma

Verseyhy Ferenc Gimnázium,
Szolnok



Szabó Luca

Budapesti Fazekas Mihály
Általános Iskola és Gimnázium
Budapest



Óvári György

American International School
of Budapest,
Nagykovácsi



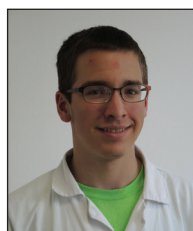
Szalóki Laura

Lehel Vezér Gimnázium,
Jászberény



Pataki Csaba

Csongrádi Batsányi János
Gimnázium
Csongrád



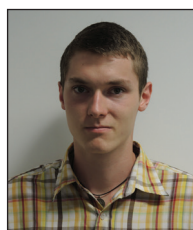
Szigetvári Barnabás

Ipari Szakközépiskola és
Gimnázium,
Veszprém



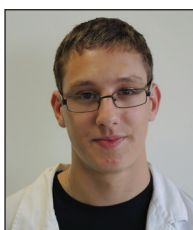
Perényi Domonkos

Berzsenyi Dániel Gimnázium,
Budapest



Tyukodi Levente

Ciszterci Rend Nagy Lajos
Gimnáziuma és Kollégiuma,
Pécs



Petrás Ármin

Bolyai Tehetséggondozó
Gimnázium és Kollégium,
Zenta, Szerbia



Várda Ernák Ferenc

Ciszterci Rend Nagy Lajos
Gimnázium,
Pécs



Porogi Anna

Neumann János Középiskola
és Kollégium,
Eger



Zeller Bálint

Ciszterci Rend Nagy Lajos
Gimnáziuma és Kollégiuma,
Pécs

3 TÉMÁK / TÉMAVEZETŐK / DIÁKOK

A világító molekulák világa

Demeter Attila, *az MTA doktora, tudományos tanácsadó*
Béres Mariann, *PhD, tudományos munkatárs*
Klim Dávid

Biokarbonsavak átalakítása hasznos vegyi anyagokká

Novodarszki Gyula, *tudományos segédmunkatárs*
Szalóki Laura
Várda Ernák Ferenc

Bioortogonalizált fluoreszcens jelzővegyületek szintézise

Herner András, *PhD, tudományos munkatárs*
Cserép Gergely, *tudományos segédmunkatárs*
Bekő Anna
Szabó Luca

Egy új szerves molekula előállítása és jellemzése

Kovács Péter, *PhD, tudományos főmunkatárs*
Stirling András, *az MTA doktora, tudományos tanácsadó*
Gábor Gergő
Pataki Csaba
Zeller Bálint

Fény a lombikban?!-Kemilumineszcens anyagok előállítása és vizsgálata

Fegyverneki Dániel, *tudományos segédmunkatárs*
Siegl Zoltán, *tudományos segédmunkatárs*
Balaton Vince
Demeter Olivér

Feszültség nélkül mindennap - avagy a magnézium szerepe idegsejtjeink működésében

Pál Ildikó, *tudományos segédmunkatárs*
Kékesi Orsolya, *tudományos segédmunkatárs*
Bobor Péter
Ember Orsolya
Nagy Ferenc István

Fotokatalízis

Tálas Emília, *PhD, tudományos főmunkatárs*
Vass Ádám, *tudományos segédmunkatárs*
Szíjjártó Gábor Pál, *PhD, tudományos munkatárs*
Nagy Kristóf Márk
Petrás Ármin

Hogyan épül fel a sejtmembrán? Egyszerű modellek előállítása és vizsgálata

Mihály Judith, *PhD, tudományos főmunkatárs*
Keszthelyi Tamás, *PhD, tudományos főmunkatárs*
Lévay Klára
Tyukodi Levente

Keményítő alapú polimerek tulajdonságainak tanulmányozása

Bere József, *tudományos segédmunkatárs*
Óvári György
Romsics Imre

Liposzómás gyógyszerhordozó rendszerek

Nagyné Naszályi Livia, *PhD, tudományos munkatárs*
Szigyártó Imola Csilla, *PhD, tudományos munkatárs*
Kiss Orsolya Anna
Nánási Dalma
Porogi Anna

Nanotechnológia – Kérdezz! Felelek

Paszternák András, *PhD, tudományos munkatárs*
Pávai Mária, *tudományos munkatárs*
Barna Antónia
Hóhn Dávid

Óriásmolekulák – a széleskörű lehetőségek világa

Osváth Zsófia, *tudományos segédmunkatárs*
Szabó Ákos, *PhD, tudományos munkatárs*
Perényi Domonkos
Szigetvári Barnabás

Rétegszilikát polimer nanokompozitok előállítása és jellemzése

Hegyesi Nóra, *tudományos segédmunkatárs*
Csorba Benjámín

4 PROGRAM



Június 29., vasárnap

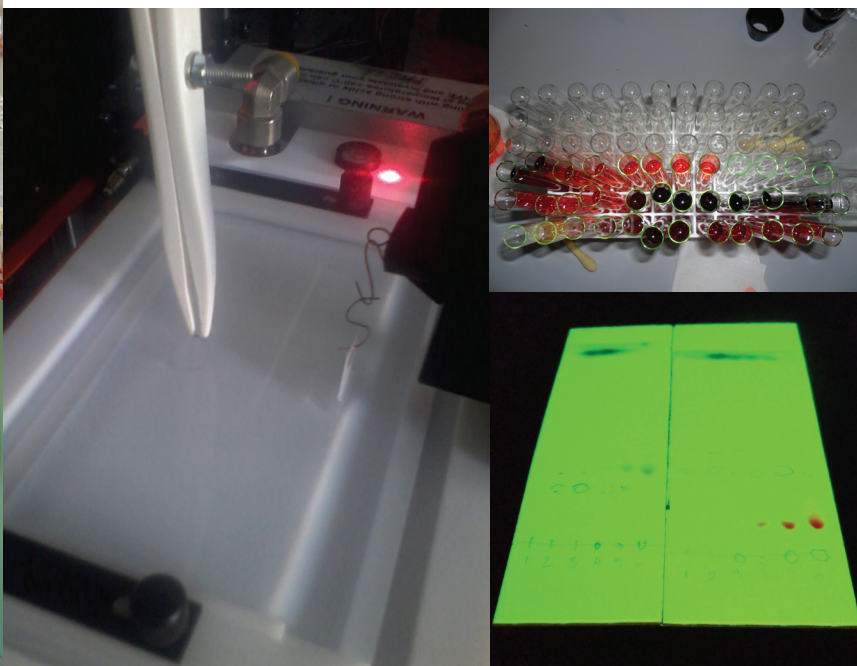
- 14:00 – 17:00 Diákok érkezése a kollégiumba
- 17:00 – 18:00 A táborral kapcsolatos megbeszélés
- 18:00 – 20:00 Játékos ismerkedés

Június 30., hétfő

- 9:00 Gyülekező a TTK portájánál
- 9:15 Kutatótábor megnyitó
Köszöntő: Dr. Tompos András igazgató
Ismeretterjesztő előadás: Dr. Tompos András: Tüzelőanyag-cellák szerepe a megújuló energiaforrások hasznosításában
- 10:00 Csoportkép
- 10:15 Tűzvédelmi oktatás
- 11:00 Laborlátogatások
- 12:30 Ebéd
- 13:30 Munka a laborokban
- 16:50 Gyülekező a portán, séta az ELTE kampuszán, hajókirándulás
- 19:00 Érkezés a kollégiumhoz, vacsora
- 20:00 Sütő Péter mesél a Mengyelejev Olimpiáról, Pánczél János pedig a BME vegyész karáról

Július 1., kedd

- 9:00 Gyülekező a BME H épületénél, Laborlátogatás
- 9:45 Laborlátogatások az MTA TTK épületében
- 11:00 Munka a laborokban (közben ebéd)
- 15:50 Gyülekező a portánál, kirándulás a János-hegyre
- 20:00 Érkezés a kollégiumhoz



Július 2., szerda

9:00 Munka a laborokban (közben ebéd)

16:50 Gyülekező a portánál, utazás a kollégiumhoz

18:00- 20:00 Diákok-Témavezetők foci- és kosármeccs a kollégium stortpályáján

Július 3., csütörtök

9:00 Munka a laborokban (közben ebéd)

16:50 Gyülekező a portánál, utazás a kollégiumhoz

19:00 - 20:00 Társasjáték: „Kémikusok más szerepben”. Játékvezető: Dr. Paszternák András

20:00 - 21:00 Volt kutatótáborozók mesélnek az egyetemeikről, szakkollégiumokról:

Janzsó Péter Zoltán és Molnár Dániel BME VBK, Szent-Györgyi Szakkollégium

Hertner András, Debreceni Egyetem

Július 4. péntek

9:00 Munka a laborokban (közben ebéd)

13:00 „AKI kíváncsi kémikus” Miniszimpozium a Diákok előadásával

16:00 A kutatótáborot Dr. Tompos András igazgató zárja

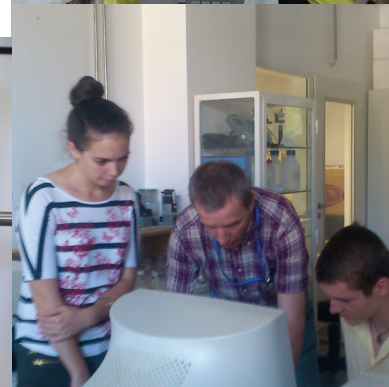
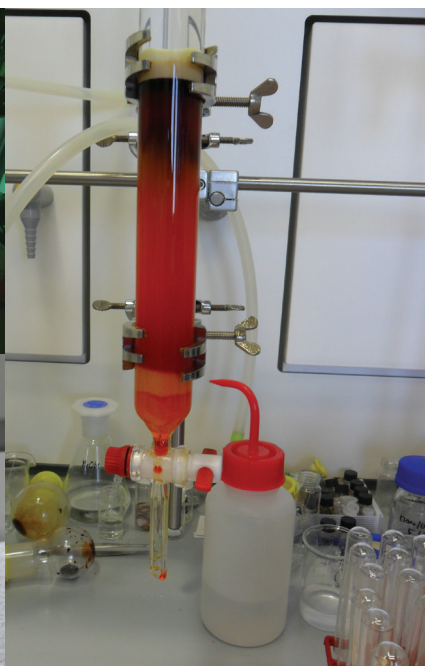
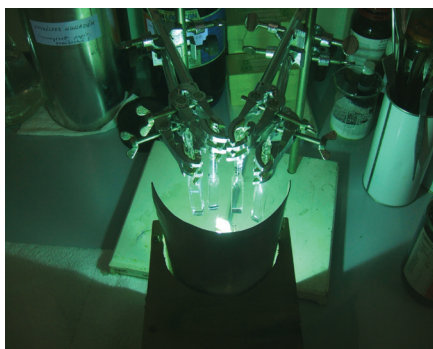
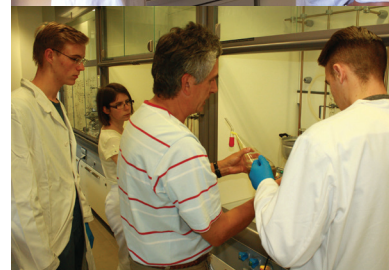
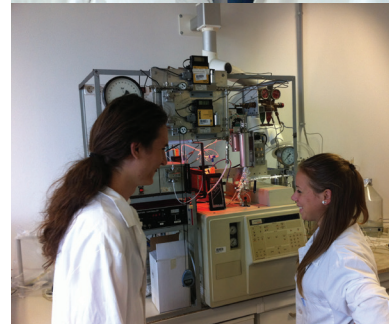
16:30 Fogadás a jelenlegi és volt kutatótáborozók, témavezetőik és vendégeink részére

17:30 Távozás a kutatóközpontból a kollégiumba

20:00-22:00 Esti séta a Várban

Július 5., szombat

11:00-ig Diákok távozása a kollégiumból





5 MINISZIMPÓZIUM

„AKI Kíváncsi Kémikus” – Miniszimpózium 2014

Helyszín: MTA TTK Kutatóház földszinti előadóterem, Budapest, Magyar tudósok körútja 2.

Időpont: 2014. július 4. 13:00 – 16:30

13:00 – 13:05 *A miniszimpóziumot megnyitja:*

Tompos András, igazgató, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

13:05 – 14:38 *Szerves- és biokémia szekció*

vezeti: **Kovács Péter**, tudományos főmunkatárs

13:05 – 13:15 **Balaton Vince** és **Demeter Olivér:**

Fény a lombikban!-Kemilumineszcens anyagok előállítása és vizsgálata

13:18 – 13:28 **Bekő Anna** és **Szabó Luca:**

Bioortogonalizált fluoresszcens jelzővegyületek szintézise

13:31 – 13:46 **Gábor Gergő**, **Pataki Csaba** és **Zeller Bálint:**

Egy új szerves molekula előállítása és jellemzése

13:49 – 13:59 **Lévay Klára** és **Tyukodi Levente:**

Hogyan épül fel a sejtmembrán? - Egyszerű modellek előállítása és vizsgálata

14:02 – 14:17 **Kiss Orsolya Anna**, **Nánási Dalma** és **Porogi Anna:**

Liposzómás gyógyszerhordozó rendszerek

14:20 – 14:35 **Bobor Péter**, **Ember Orsolya** és **Nagy Ferenc István:**

Feszültség nélkül mindennap – avagy a magnézium szerepe idegsejtjeink működésében

14:38 – 14:45 *Frissítő szünet*

14:45 – 16:05 *Anyag- és környezetkémia szekció*

vezeti: **Demeter Attila**, tudományos tanácsadó

14:45 – 14:51 **Klim Dávid:**

A világító molekulák világa

14:54 – 15:04 **Barna Antónia** és **Hőhn Dávid:**

Nanotechnológia - Kérdezz! Felelek

15:07– 15:17 **Nagy Kristóf Márk** és **Petrás Ármin:**

Fotokatalízis

15:20 – 15:30 **Szalóki Laura** és **Várda Ernák Ferenc:**

Biokarbonsavak átalakítása hasznos vegyianyagokká

15:33 – 15:43 **Perényi Domonkos** és **Szigetvári Barnabás:**

Óriásmolekulák – a széleskörű lehetőségek világa

15:46 – 15:52 **Csorba Benjámin:**

Rétegszilikát polimer nanokompozitok előállítása és jellemzése

15:55 – 16:05 **Óvári György** és **Romsics Imre:**

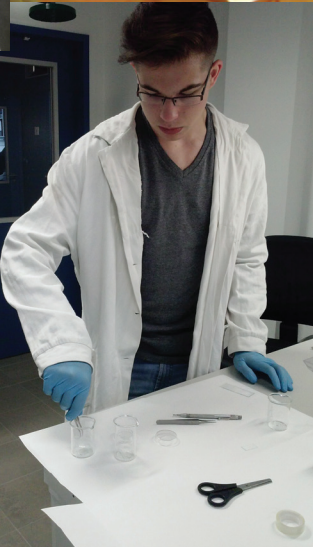
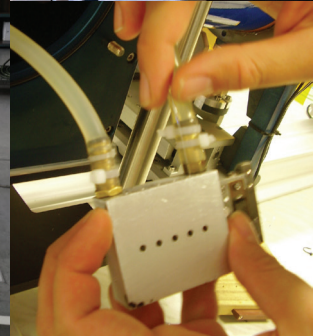
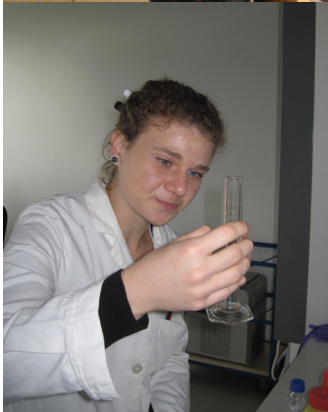
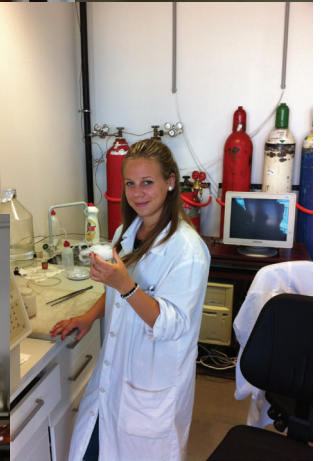
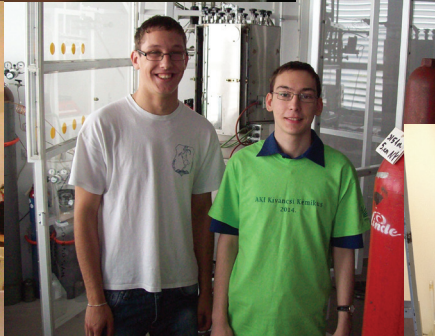
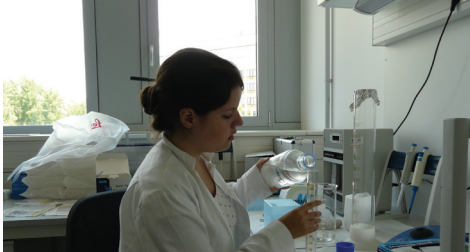
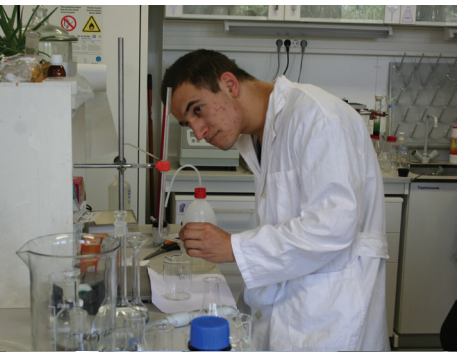
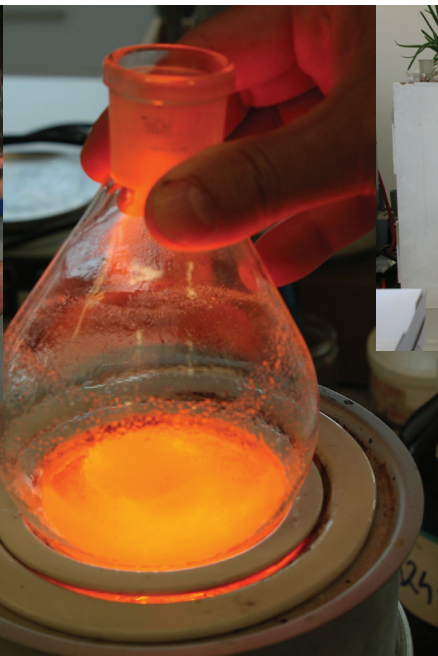
Keményítő alapú polimerek tulajdonságainak vizsgálata

16:10 – 16:30 *Zárás és értékelés: Tompos András, igazgató, Anyag- és Környezetkémiai Intézet*

16:30 – 17:00 *Büfé a Diákok, Témavezetőik és Vendégeink részére*

6 LABORMUNKÁBAN





7 DOLGOZATOK



Kemilumineszcens kísérletek

Balaton Vince

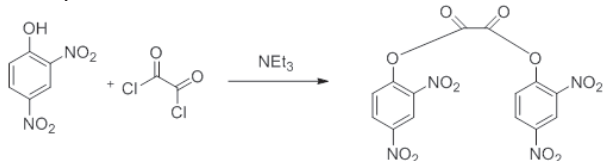
Kecskeméti Református Gimnázium

Bevezetés

Idén nyáron a Magyar Tudományos Akadémia új épületében, a Természettudományi Kutatóközpontban részt vettünk az Anyag- és Környezetkémiai Intézet által szervezett, lassan már komoly múltra visszatekintő Kíváncsi Kémikus kutatótáborban. A táborban eltöltött egy hét alatt kemilumineszcens rendszerek vizsgálatával és az ezekhez szükséges anyagok előállításával foglalkoztunk. Kemilumineszcenciának nevezzük azt a folyamatot, mely során egy kémiai reakcióban felszabaduló energiát többet látható fény formájában távozik a rendszerből. Ezek a reakciók azért nagyon érdekesek, mert amellet, hogy látványosak, további kémiai reakciót képesek elindítani. Nagyon kevés olyan molekula, illetve rendszer létezik, ami jól látható fényt képes kibocsátani. A tábor során ilyen rendszereknek a két fő típusát vizsgáltuk, a luminol típusú, illetve a peroxi-oxalát típusú kemilumineszcenciát.

Előállítások

Három anyagot állítottunk elő, az első a bisz(2,4-dinitrofenil)-oxalát volt. Ebben a reakcióban az egyik kiindulási anyagunk a 2,4-dinitrofenol volt, amelyet diklórmetánban oldottunk, és trietil-amint adtunk hozzá, majd a lombikot vízfürdőbe helyeztük. Ezt követően fél ekvivalens oxalil-klorid hozzáadása következett és egy éjszaka keverés szobahőmérsékleten. Sárga csapadék vált ki, ami már a kívánt végtermék volt (1. és 2. ábra).

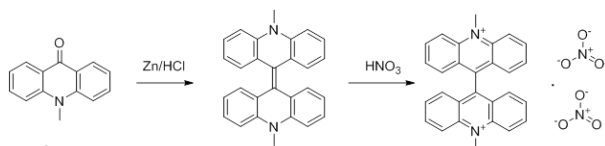


1. ábra

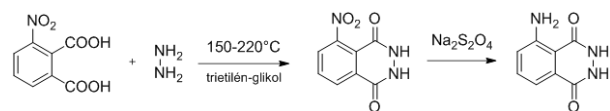


2. ábra

Ezután a lucigenint állítottunk elő N-metil akridonból. Etanolban oldottuk a kiindulási anyagot, majd tömény sósavat adtunk hozzá. Ennek hatására a lombik alján kékeszöld színű szuszpenzió keletkezett. Ezután a lombikot forrásban lévő vízfürdőbe helyeztük, és cinkport adagoltunk hozzá kis részletekben, melynek hatására erőteljes pezsgést tapasztaltunk. Egy óra forralás után vízre öntöttük a lombik tartalmát, amikor csapadék vált ki. A csapadékot üvegszűrőn keresztül vízlégszivattyú segítségével leszűrtük. Ezután híg salétromsavban oldottuk, majd forró vízfürdőn melegítettük. Lehűtöttük, majd a kivált kristályokat kiszűrve kaptuk a



3. ábra



5. ábra



4. ábra

lucigenint, amit exsikkátorban szárítottunk.(3. és 4. ábra)

A harmadik anyag a luminol volt, melynek előállításakor 3-nitro-ftálsavból és 8%-os vizes hidrazin-hidrátból indultunk ki. Ezek keverékét lombikban olajfürdőbe helyeztük, majd kevertetés közben 150°C-ig melegítettük, miközben folyamatosan desztilláltuk le róla a vizet. Kevés trietilén-glikolt adtunk hozzá, hogy ne párolódjon szárazra a lombik. Miután a víz nagy része kidesztillált, hirtelen 220°C-ra emeltük a hőmérsékletet, és 10 percig melegítettük a rendszert. Ezután rövid ideig hűlni hagytuk, majd több részletben forró vizet adagoltunk a lombikba, ahol csapadékkiválasztást észleltünk. Az így kapott oldatot leszűrtük, a csapadékot nátrium-hidroxid oldatban feloldottuk, majd nátrium-ditionittal redukáltuk melegítés közben. Ezután a redukciót ecetsavval leállítottuk, az oldatot lehűtve kristályok váltak ki. Szűrés után megkaptuk a kívánt végterméket, vagyis a luminolt (5. és 6. ábra). Mindhárom előállított anyagunkat a 7. ábra mutatja.

Tesztek

Miután az anyagok előállításával végeztünk, több módszerrel teszteltük, hogy a kapott végtermék tiszta-e, illetve tényleg a kívánt anyagot kaptuk-e meg. Az első módszer, amit alkalmaztunk, a vékonyréteg-kromatográfia volt. Ez a módszer azon alapul, hogy az alkalmazott oldószerkelet a különböző anyagokat polaritásuktól függően különböző

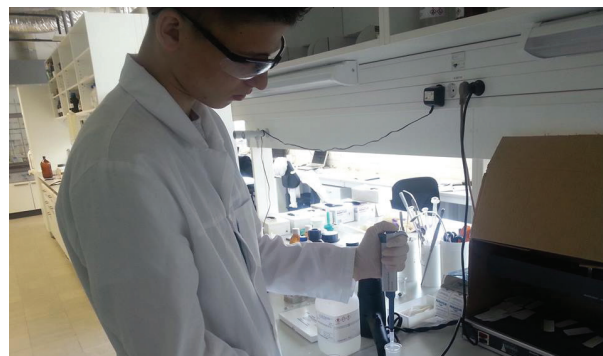


6. ábra



7. ábra

mértékben képes az állófázison előrehajtani, ezáltal a mintában lévő anyagok a kiindulási ponttól bizonyos idő alatt különböző távolságokra vándorolnak, ily módon szétválasztva az összetevőket (8. ábra). A másik tisztaságvizsgálatra alkalmas eljárás

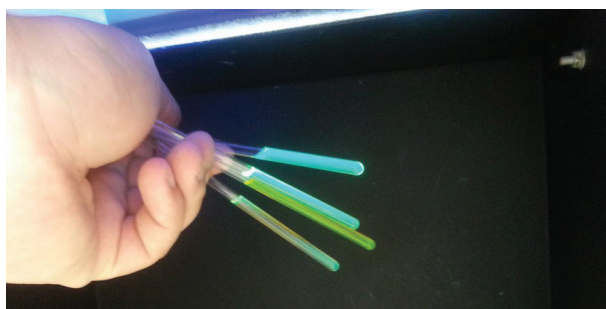


8. ábra

rás, amit kipróbálhattunk, a gázkromatográfia volt. Ennél a módszernél a vékonyréteg-kromatográfától eltérően a mozgófázis nem folyadék, hanem gáz. Pár perccel azután, hogy a tesztelendő mintát a gázkromatográfba fecskendeztük, egy számítógép monitorán már láthattuk is az eredményeket. Egy görbét láthattunk, amelyen a csúcsok a minta egy-egy összetevőjéhez tartoznak. Szerencsére az összes általunk előállított anyag tesztje kielégítő eredményt mutatott, így következhetek a kísérletek.

Kísérletek

Ennél a résznél érkeztünk munkánk legizgalmasabb részéhez. Sajnos a lucigenint nem tudtuk kipróbálni, mert erre már nem jutott időnk, a másik két anyaggal viszont sikeresen hajtottunk végre kemilumineszcens reakciókat. A két reakció között a leglényegesebb különbség, hogy míg a bisz(2,4-dinitrofenil)-oxalát reakciójában keletkező energia szabad szemmel nem látható, és ahhoz, hogy ezt a fényt láthatóvá tegyünk, fluoreszcens festékeket alkalmaztunk (9. ábra), addig a luminol reakciójában a kibocsátott fény festék hozzáadása nélkül is látható volt. A luminol aktiválásához bázikus közegre van szükség, és a levegő oxigénje is képes oxidálni. Ezért első kísérletként a luminolt dimetil-szulfoxidban oldottuk, az oldatot lemezes kálium-hidroxidra öntve kék fény keletkezését tapasztaltuk. A fénykibocsátás nem túl intenzív, de hosszan tartó. A reakciót átmenetifémekkel, például réz-, vagy vasionokkal lehet katalizálni. Ezt is megvizsgáltuk, amikor a luminol nátrium-karbonátos vizes oldatához néhány kristály réz-szulfátot adtunk. Oxidálószerként ez esetben 3%-os hidrogén-peroxidot használtunk. Szerettünk volna a halványkék fény mellett egyéb színeket is tapasztalni, ám ehhez a másik, a peroxi-oxalát alapú kemilumineszcenciát kellett segítségül hívni. Az előállított bisz(2,4-dinitrofenil)-oxalátot hidrogén-peroxiddal kellett oxidálni fluoreszcens festék jelenlétében. A bisz(2,4-dinitrofenil)-oxalát oxidációjakor az oxalátból dioxetándion keletkezik, amelynek két

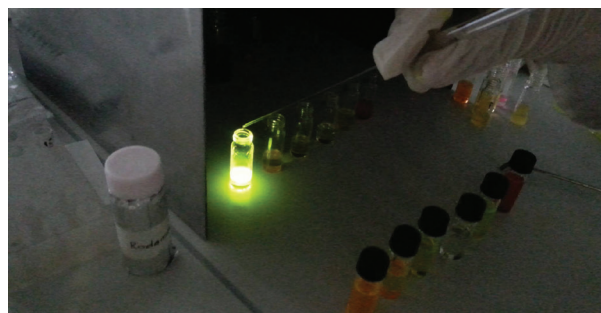


9. ábra

szén-dioxid molekulává bomlása energia felszabadulásával jár. A felszabaduló fény különböző fluoreszcens festékek gerjesztését végezheti el, így színezhettük a reakciókat kékre (9,10-biszfenilant-racénnel), sárgára (rubrénnel, 10. ábra), és zöldre (9,10-biszfeniletinilantracénnel).

Befejezés

Összességében egy felejthetetlen hetet töltöttünk a kutatótáborban, mivel nagyon sok új dolgot tanulhattunk, és betekintést nyerhettünk a kutatók életébe is. Ezúton szeretnénk köszönetet mondani témavezetőinknek, Fegyverneki Dánielnek és Siegl Zoltánnak (11. ábra), kutatótársamnak, Demeter Olivérnek, az MTA TTK-nak, hogy megszervezték és finanszírozták a tábort (12. ábra).



10. ábra



11. ábra



12. ábra

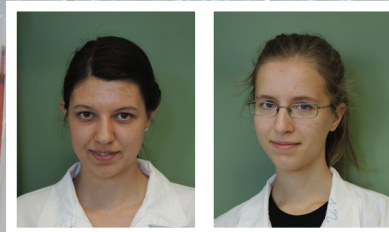
Bioortogonalizált fluoreszcens jelző- vegyületek szintézise

Bekő Anna

Tamási Áron Gimnázium, Székelyudvarhely, Románia

Szabó Luca

Budapesti Fazekas Mihály Általános Iskola és Gimnázium



Bevezetés

2014 nyarán részt vettünk egy egyhetes kutatótáborban az MTA TTK Anyag- és Környezatkémiai Intézet szervezésében, a Szerves Kémiai Intézet Kémiai Biológiai Kutatócsoport laboratóriumában.

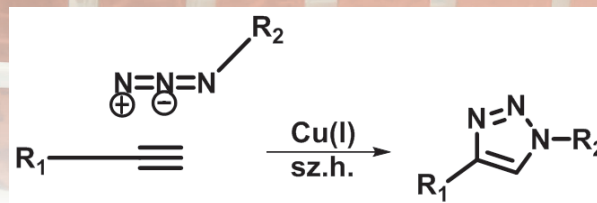
Munkánk célja az volt, hogy témavezetőink segítségével minél jobb tulajdonságokkal (megfelelő gerjesztési és kibocsátási hullámhosszal) rendelkező bioortogonalizált fluoreszcens jelzővegyületeket állítsunk elő, amelyek alkalmasak élő szervezetekben történő vizsgálatokra.

Biológiai jelentőség

A fluoreszcens festékekkel megjelölt molekulák útja könnyen nyomon követhető a sejteken belül, illetve a sejtek között. Ezeket a jelzővegyületeket egyelőre alapkutatásban alkalmazzák, de esetenként már élő szervezetben is használták őket (elsősorban állatokban). A biomolekulák tudományos szemszögből történő beható tanulmányozása nélkülözhetetlen az élő szervezet bonyolult folyamatainak megértéséhez. A lipidek, szénhidrátok mellett népszerű téma a fehérjék jelöléssel történő vizsgálata. Például használhatják a technikát receptorok feltérképezésére; a fehérjék mozgása és konformációváltozásai is megfigyelhetők ezzel a jelölési módszerrel.

Bioortogonalitás

A bioortogonalis reakció során két adott funkciós csoport csak egymással reagál, gyorsan és stabil termék(ek)et eredményezve. Az így kialakított vegyületek biokompatibilisek, nem toxikusak. A mi esetünkben az azid-alkin cikloaddíció valósult meg (a reakció triazolt eredményez, 1. ábra). A kapcsolás teszi lehetővé például a sejtekben bizonyos fehérjék (amelyeken már korábban kialakították a

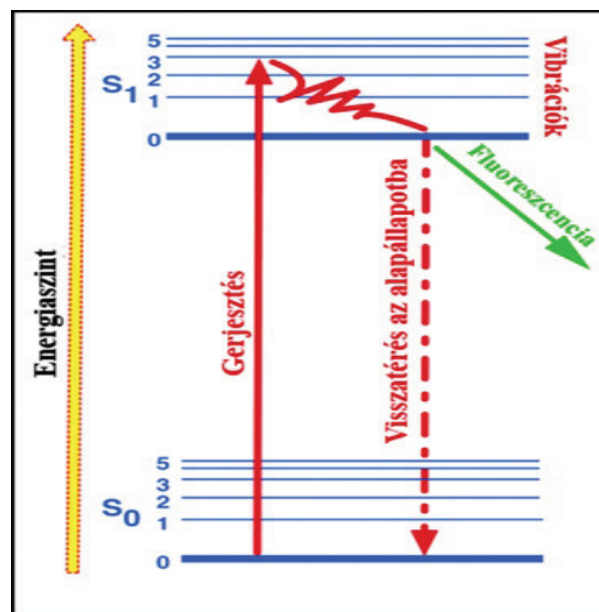


1. ábra A bioortogonalis reakció

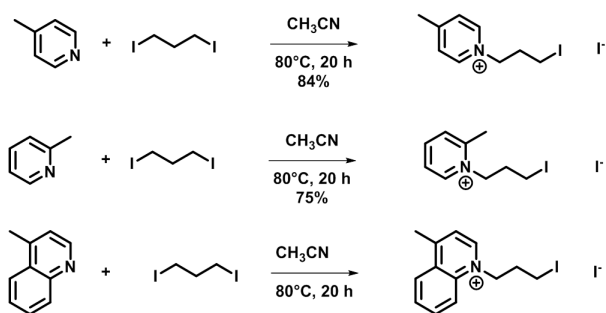
megfelelő funkciós csoportot) fluoreszcens festékekkel való megjelölését.

Fluoreszcencia

A molekuláris fluoreszcencia során az adott molekula fotont bocsát ki (emittál), miközben gerjesztett állapotból alapállapotba jut vissza. A gerjesztendő elektron az adott energiaszinteken (S_0 – alapállapot és S_1 – gerjesztett állapot) különböző rezgési állapotokat vehet fel a molekulák egymással, illetve az oldószer-molekulákkal való



2. ábra A molekuláris fluoreszcencia



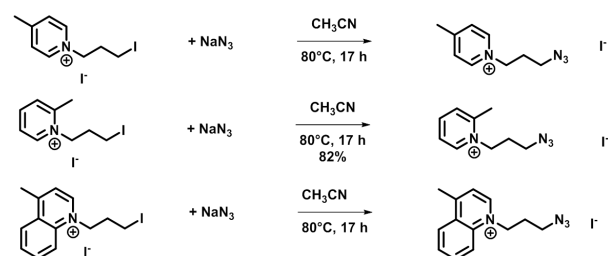
3. ábra Első lépés: dijód-propán kapcsolása a kiindulási vegyületekhez

ütközéseinek következményeként. Gerjesztéskor az elektron az új pályának nem a legalacsonyabb energiaszintjére kerül, ahhoz, hogy ezt elérje, nagyon rövid idő alatt energiát ad le környezetének (vibráció), az alapállapotba való visszakerülés ezután következik (2. ábra). Emiatt a meghatározott hullámhosszú fényvel megvilágított molekula mindig magasabb hullámhosszú (kisebb energiájú) fényt bocsájt ki, tehát eltérő a gerjesztési és az emissziós hullámhossz. A hullámhosszok közötti különbségnek és a gerjesztető fénysugárhoz képest merőleges detektálásnak köszönhetően a fluoreszcencia kimutatásának jó a jel/zaj aránya; az öngerjesztés jelensége is kiküszöbölt. A fluoreszcencia detektálása viszonylag olcsó és egyszerű is, akár szabad szemmel is észlelhető. A fluoreszcencia kimutatható nagyon alacsony koncentrációjú oldatban, szélsőséges esetben egyetlen molekula jeladása is elegendő. Továbbá alkalmazása a gyakorlatban kevésbé veszélyes, mint más, például radioaktív megjelölési technikáké. A jelenség hosszabb konjugált kettőskö-

tés-rendszerrel rendelkező molekulákra (illetve ionokra) jellemző, jó példák erre bizonyos aromás, illetve konjugált rendszerrel összekötött aromás rendszerek.

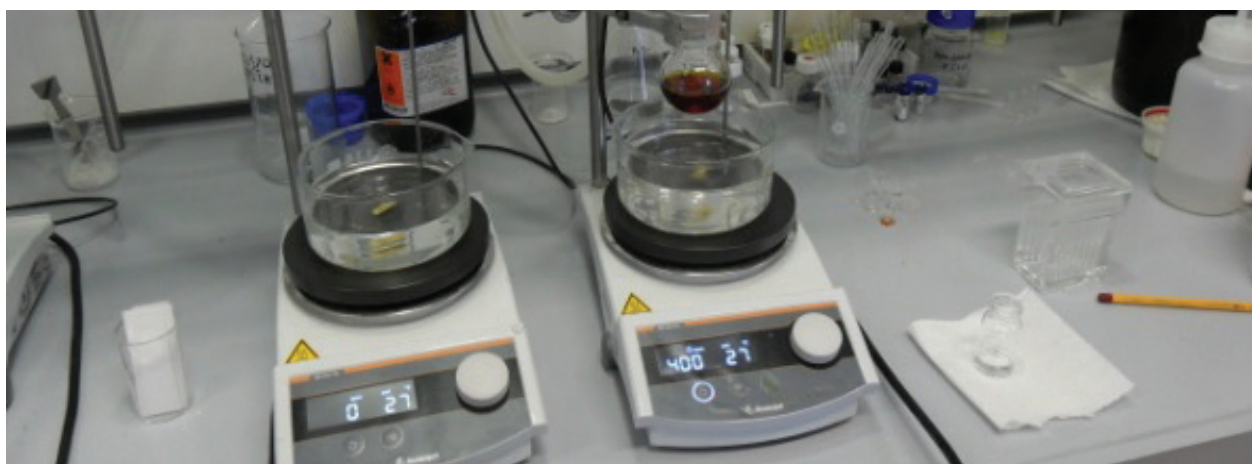
Célkitűzés

A kutatótábor hete alatt olyan jelzővegyületeket igyekeztünk előállítani, melyeken van bioortogonális funkciós csoport, és emissziójuk minél közelebb esik a vörös színtartományhoz. A vörös fény sejtrészeket roncsoló hatása kisebb, mint az alacsonyabb hullámhosszú fényké, ugyanakkor messzebbre képes hatolni egy adott szövetben, ezért mélyebb rétegek vizsgálatára jobban alkalmazható. Az emissziót az adott molekulán található funkciós csoportok elhelyezkedése, és az aromás rész nagysága befolyásolja, kísérleteink ezen tulajdonságok felderítésével foglalkoztak. Há-



5. ábra Második lépés: bioortogonális funkciós csoport bevitele

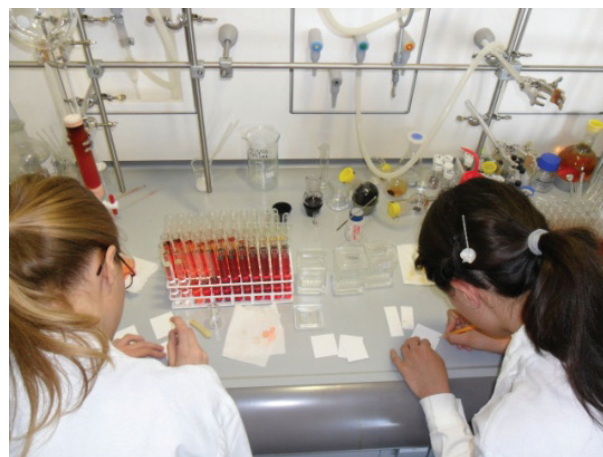
rom alapvegyülettel dolgoztunk: a 4-pikolinnal, a 2-pikolinnal és a 4-lepidinnel (a 4-pikolin szerkezetébe egy új aromás gyűrű épül be). Ezen kiindulási anyagokból azonos lépéseket végrehajtva három eltérő spektrális tulajdonságú bioortogonalizált fluoreszcens jelzővegyülethez kellett jutnunk.



4. ábra Mágneses keverők, amelyek biztosítják az állandó kevertetést és hőmérsékletet a reakció lejátszódásának ideje alatt



6. ábra Rotációs vákuumbepárló (oldószer eltávolításához)

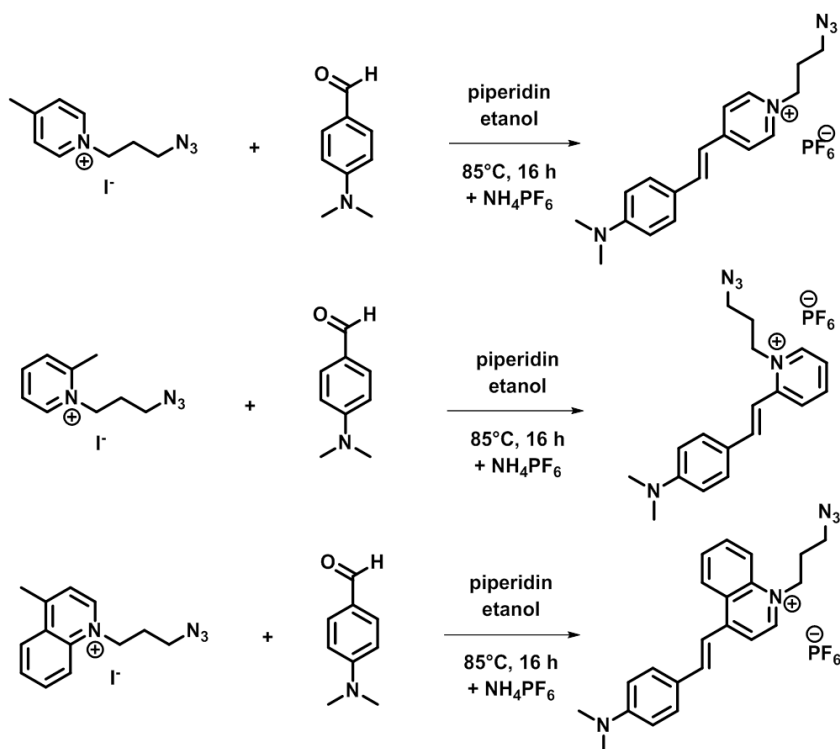


8. ábra Oszlopkromatográfia közben (lényege: a különböző anyagok eltérő ideig kötődnek az oszloptöltethez, így eltérő sorrendben távoznak az oszlopról)

Az előállítások

Első lépésként (3. ábra) a kiindulási vegyületeken (4-pikolin, 2-pikolin, 4-lepidin) a nitrogéneken pozitív töltést alakítottunk ki (ez egy későbbi lépésben a konjugált rész hozzákapcsolhatóságát teszi lehetővé). Egész éjszakán át dijód-propán feleslegben (azért feleslegben, hogy minél több kiindulási anyag átalakuljon, és, hogy elkerüljük a kettős alkilezést a dijód-propán két végén) forraltuk őket acetonitril oldószerben (4. ábra). A végén az oldószert elpároltuk, és kevés etil-acetát hozzáadása

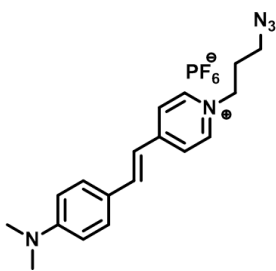
után a kiváló sókat (a termékeket) le tudtuk szűrni, mivel alig oldódtak szerves oldószerben. A termékeket átkristályosítással tisztítottuk etanolból. Az átkristályosítás során azt használtuk ki, hogy ezek a sók forró etanolban feloldódnak, hidegben azonban gyakorlatilag nem. Ezután következett a sók szárítása vákuummal tömegállandóságig. Második lépésként (5. ábra) köztes termékeinkbe bevittük a bioortogonális funkciós csoportot, az azid csoportot. Egy éjszakán át forraltuk őket főlegesen alkalmazott NaN_3 -mal, így megtörtént a jód - azid csere. A kapott anyagokat leszűrtük, hogy a NaI távozzon, majd feloldottuk diklór-metánban, és ismételten leszűrtük, hogy a NaN_3 feleslegtől is megtisztítsuk, majd rotációs vákuumbepárló (6. ábra) segítségével szétválasztottuk az oldószert és a barnás, narancssárgás anyagokat.



7. ábra Harmadik lépés: a fluoreszcens váz kialakítása

Az utolsó lépés (7. ábra) a fluoreszcens váz kialakítása volt (az aromás gyűrűhöz konjugált rendszer hozzákapcsolásával). A pozitív töltésű nitrogének miatt a metilcsoportok hidrogénjei savasak, közülük valamelyik bázissal könnyen leszakítható. Az átmeneti termékek a megfelelő aldehiddel kondenzációs reakcióba lépnek. Az alkalmazott reakciókörülmények miatt esetünkben vízkilépés közben

szűrtük, hogy a NaI távozzon, majd feloldottuk diklór-metánban, és ismételten leszűrtük, hogy a NaN_3 feleslegtől is megtisztítsuk, majd rotációs vákuumbepárló (6. ábra) segítségével szétválasztottuk az oldószert és a barnás, narancssárgás anyagokat.



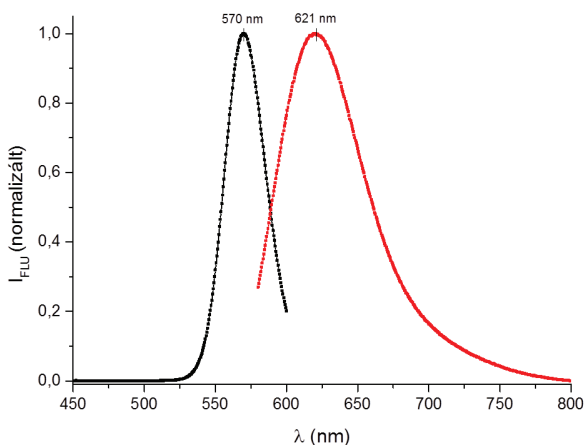
9. ábra A 4-pikolínium alapú festék

kettőskötés alakult ki, ezzel létrejöttek konjugált láncaink. Katalizátorként piperidin szerves bázist használtunk. A termékek tisztítását oszlop-kromatográfiával (8. ábra) valósítottuk meg. A folyamat során a jodid ellenionokat lecserél-

tük hexafluoro-foszfátionokra, mert ezek az élő sejt számára inertek, és fontos, hogy vegyületeink használatra alkalmasak legyenek.

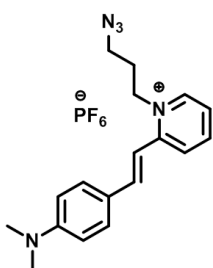
Fluoreszcenciamérések

A tiszta festékek fluoreszcens tulajdonságainak



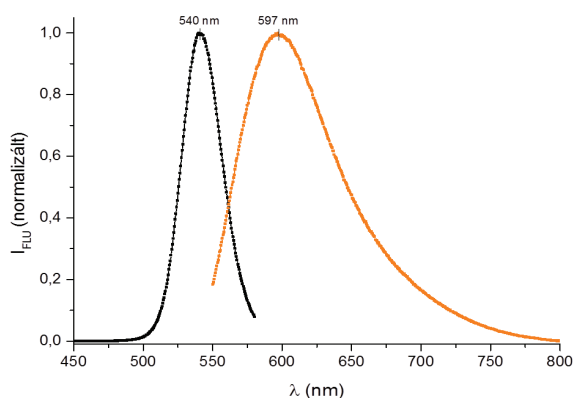
10. ábra A 4-pikolínium alapú festék fluoreszcencia spektruma

kiderítéséhez fluoriméter segítségével felvettük a minták gerjesztési és emissziós spektrumait. A vártak megfelelően a 4-pikolínium alapú festék (9. ábra) a vörös színtartományban emittált, 621 nm-es maximummal. 570 nm-nél gerjeszthető a legjobban (10. ábra). A köztük lévő 51 nm-es különbség pedig bizonyítja, hogy jól elkülöníthető a gerjesztő és az emittált fény. Mikroszkóp alatti



11. ábra 2-pikolínium-származék

vizsgálatokat is lehetővé tesz, mert egy megfelelő szűrővel a gerjesztő fény elfedhető, és az emittált (eltérő hullámhosszú) fotonok egyértelműen látszódnak. A következő molekula (2-pikolínium-származék, 11. ábra) gerjesztési és emissziós maximumai az alacsonyabb hullámhossz

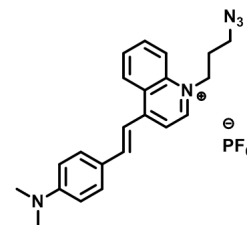


12. ábra A 2-pikolínium-származék fluoreszcencia spektruma

felé tolódtak (12. ábra), ennek legvalószínűbb oka a molekulában lévő eltérő kapcsolódás. A távolság a gerjesztési és az emissziós maximumok között megmaradt (körülbelül 60 nm), ami miatt molekulánk kitűnően alkalmazható jelölési célra.

Az aromás gyűrű hozzáadása nagyobb kiterjedésű konjugált rendszert eredményezett harmadik molekulánkban (13. ábra).

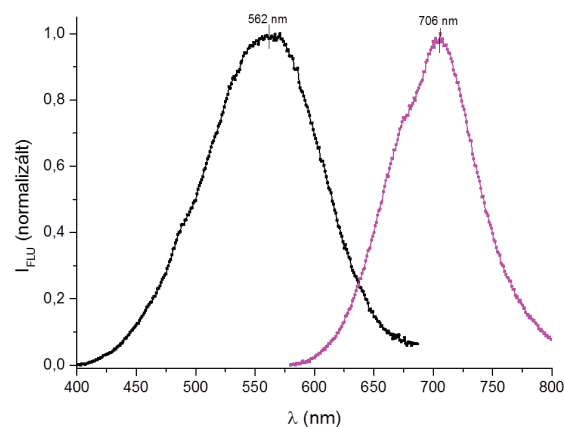
Ez a gerjesztési maximumot kevésbé befolyásolta, míg az emissziót egyértelműen az infravörös tartomány felé tolta (14. ábra). A két maximum távolsága nőtt, a két spektrum átfedése csökkent, ami tovább csökkenti a mérésekkor fellépő zavaró hatásokat.



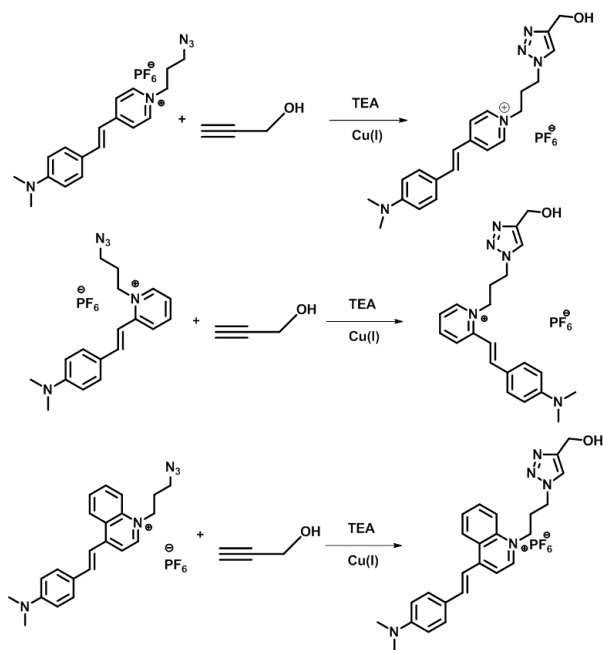
13. ábra A 4-lepidin-származék

Bioortogonális próba

Kutatási hetünk befejezéséül az elkészített fes-



14. ábra A 4-lepidin-származék fluoreszcencia spektruma

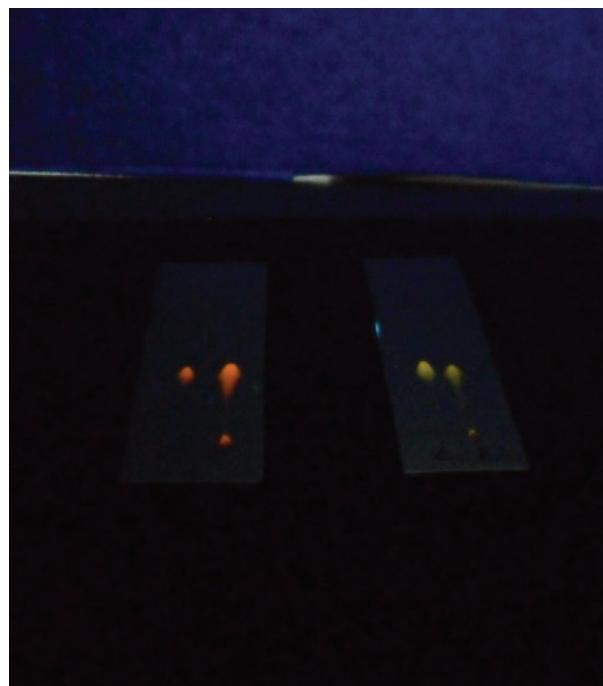


15. ábra A bioortogonális próba

tékeken kapcsolási próbát hajtottunk végre az alkalmazhatóság további vizsgálatként (15. ábra). Mintáinkhoz alkincsoportot tartalmazó vegyületet adtunk trietilamin (TEA) oldószerben réz(I) katalizátor jelenlétében. A flouorofórok a propargil-alkohollal mágneses kevertetés mellett gyorsan reagáltak, 10 perc elteltével megfigyelhettük a termék csapadék formában való kiválását, jelenlétéről vékonyréteg kromatográfiás vizsgálattal is meggyőződünk (16. ábra).

Összefoglalás

A pozitív töltésű nitrogén helyzete (17. ábra) leginkább a konjugációs út változtatása miatt befolyásolta a fluoreszcenciát. Két esetben alkalmazható, de kevésbé előnyös terméket kaptunk. A 4-lepidin-származék esetében az aromás gyűrű a spektrumot célkitűzésünknek megfelelően a vörös tartomány felé tolta. Összefoglalásként tehát megállapíthatjuk, hogy a kutatótábor hete alatt sikeresen állítottunk elő olyan termékeket, amelyek alkalmasak megfelelően előkészített bio-



16. ábra Kromatogramok

molekulák fluoreszcens megjelölésére.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetünket kifejezni az MTA Természettudományi Kutatóközpontnak; a Kémiai Biológiai Kutatócsoportnak; különösképpen témavezetőinknek, Cserép Gergelynek és Dr. Herner Andrásnak; valamint Lendvayné Dr. Győrik Gabriellának, aki megszervezte, az „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábor.

Források

<http://www.ttk.mta.hu/wp-content/uploads/Bioortogonaliz%C3%A1lt-fluoreszcens-jelz%C5%91vegy%C3%BCletek-szint%C3%A9zise.pdf>
http://www.chem.elte.hu/departments/tdk/arch/2009/dolgozat2009/herner_andras_tdk2009.pdf
<http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/szovettan/ch03s02.html>
 Pamela V. Chang, Jennifer A. Prescher, Matthew J. Hangauer, and Carolyn R. Bertozzi: *Imaging Cell Surface Glycans with Bioorthogonal Chemical Reporters*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007

Gerjesztés	570 nm	540 nm	562 nm
Emisszió	621 nm	597 nm	706 nm

17. ábra Összefoglaló táblázat

Új szerves molekula előállítás

Gábor Gergő

Nyíregyházi Főiskola Eötvös József Gyakorló Általános Iskola és Gimnázium

Pataki Csaba

Csongrádi Batsányi János Gimnázium

Zeller Bálint

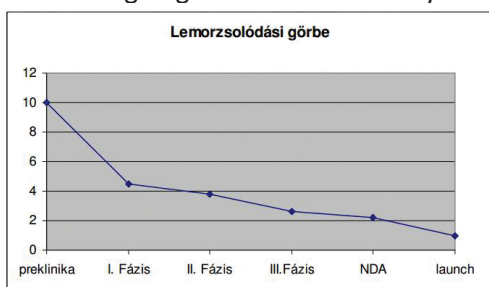
Ciszterci Rend Nagy Lajos Gimnáziuma és Kollégiuma, Pécs



A heterociklusos vegyületek számtalan gyógyszernek képezik alapanyagát. Elég, ha a történelmi fontosságú penicillinre gondolunk. A kutatótábor ideje alatt megismerkedtünk a gyógyszerkutatás alapjaival, és bekapcsolódhattunk ebbe a folyamatba. A 4-metil-1,2,5-oxadiazol-3-amin szintézise során betekinthettünk a preparatív szerves kémia világába, és megismerkedhettünk a szintézist megelőző számítógépes tervezéssel.

A fragmens alapú gyógyszerkutatás

Általánosságban kijelenthetjük, hogy a gyógyszerkutatás igen bonyolult, költséges, időigényes feladat. A lehetséges gyógyszermolekulák lemorzsolódása igen jelentős a preklinikai fázistól egészen az optimalás folyamatáig, ezért törekedni kell a költséghatékonyságra, tehát olyan gyógyszertervezési módszert kell alkalmazni, ami a lehető legmagasabb találati aránnyal dolgozik.



A kismolekulás gyógyszerkémiai alap kutatás célja a gyógyszerhatóanyagok kifejlesztésére alkalmas vezérmolekulák keresése.

Egy vezérmolekula keresésének két legismertebb módja a fragmens-, illetve a HTS (High Throughput Screening) alapú szűrés. A szűrés in vitro automatizált biofizikai és biokémiai módszerekkel történik.

A HTS alapú szűrés során olyan vegyületeket tesztelnek in vitro automatizálva, amelyek valamilyen módon kölcsönhatásba kerülnek a farmakológiai hatást kiváltó fehérjével, receptorral. A nagy áteresztőképességű szűrés során nagy molekulakönyvtárak in vitro aktivitását mérik receptor és enzim célpontokon. (A mai gyógyszerek közel felének célpontjai G-fehérje kapcsolt receptorok.) Ez az eljárás régebb óta ismert, mint a ma elterjedt fragmens alapú szűrés. A fragmenseket fizikai-kémiai leírók által definiált fragmens kritériumok alapján (lásd: táblázat) válogatják fragmens könyvtárakba. A fragmens könyvtárak átlagosan 1000-5000 vegyületből állnak. Az egyik legelterjedtebb fragmens kritérium a Rule of Three („a hármak törvénye”).

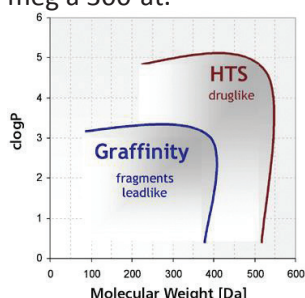
The Rule of Three	
hidrogénkötés donorok, akceptorok száma	≤ 3
oktanol-víz megoszlási hányados $\log P = \log \frac{c(\text{víz})}{c(\text{oktanol})}$	≤ 3
moláris tömeg	≤ 300 g/mol
forgatható kötések száma	≤ 3

Ezek a vegyületek kisméretű szerves molekulák, amelyek gyakran heterociklusok. A fragmensek polaritása magas, ami magyarázza a jó vízoldhatóságot; és megmutatkozik abban is, hogy az oktanol - víz megoszlási hányadosának logP-értéke viszonylag alacsony – nem lehet nagyobb mint 3.

A receptorok, fehérjék kötősebeiben lévő kötőhelyek leginkább hidrogénkötések kialakítására képesek. A fragmens szemlélet alapelve az elérhető legmagasabb szelektivitás, tehát az „egyedülálló kulcs” megtalálása az aktív centrumhoz, ezért szükség van arra, hogy csak megfelelő számú (nem több mint 3)

hidrogénkötés-akceptort valamint donort szabad tartalmaznia egy fragmens molekulának.

A magas moláris tömeg gyakran jelent nagyobb méretű molekulát, ami gyakran eredményez magas logP-t (lipofilitást), ezért a moláris tömeg nem haladhatja meg a 300-at.

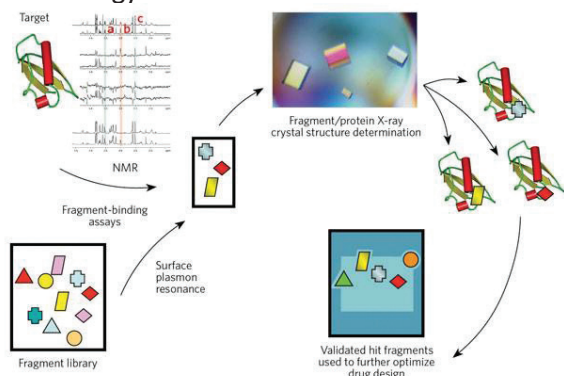


Másik megközelítés szerint a fragmens vegyületek nem tartalmazhatnak több mint 22 nehézatomot. Nehézatomnak számít minden atom, ami nem hidrogén.

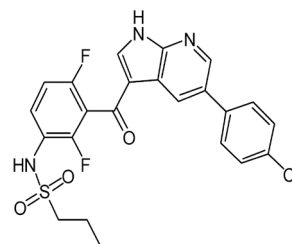
A forgatható kötések számának korlátozása szükséges ahhoz, hogy kevés konformációban kevés, de szelektív interakciót vizsgálhassunk. A PSA (Polar Surface Area –poláris felület) értéke nem haladhatja meg a 60 Å²-t.

A fragmens alapú szűrések során elsőként a célfehérje vagy receptor felépítését NMR-spektroszkópia segítségével feltérképezik, és a fehérje-ligandum komplex szerkezetét röntgenkristallográfiával állapítják meg. Így pontosan felderíthető, hogy az adott vegyület a receptor-, vagy enzim-kötőzseb mely pontjain létesít kölcsönhatást a fehérjével.

Az így nyert adatok nagyon fontos információként szolgálnak az aktivitásért és a szelektivitásért felelős szerkezeti részletek azonosítására. A fehérje aktív centrumának legtöbb kötőhelyét igyekeznek feltérképezni, ezért a több, megfelelő sorrendben elhelyezkedő fragmens molekula célzott továbbépítésével egy meglehetősen szelektív vezérmolekulát kapunk, amit az optimálás során finomítani lehet a farmakológiai szempontokat figyelembe véve.



A fragmens alapú szűrés hatékonyságát bizonyítja a *vemurafenib* (Plexikon, 2011) példája, melyet sikeresen alkalmaznak a melanoma bizonyos válfajainál.



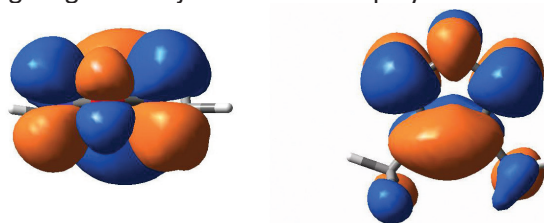
A számítógépes tervezés

Minden fragmens szintézisének terve először egy számítógépes modellezéssel kezdődik. Ezeknek a programoknak két fajtáját különböztethetjük meg: A mechanikai erőter elvén működő programot legfőképpen biokémiai témákban és a fehérjék modellezésére használják. Gyors és sok számítás végezhető vele, de kissé pontatlan és nem használható olyan esetben, amikor kémiai kötőszakadás történik.

A kvantummechanika elvén működő programmal pontosabb számolásokat lehet végezni, nagyobb területen, ám ennek következtében lassabb. Mi a Gaussian nevű programot használtuk, ami a kvantummechanika elvén működik. A program maga az atommagok geometriáját és az elektronok eloszlását határozza meg.

A grafikus megjelenítés adott kritériumoknak megfelelő pontokat határoz meg a molekula körül, és ezekhez térben folyamatos felületeket illeszt. Az előállítani kívánt molekulánk, a 4-metil-1,2,5-oxadiazol-3-amin esetében az elektronszerkezetet vizsgáltuk a molekulapályák, az elektroneoszlás és az elektronsűrűség szempontjából.

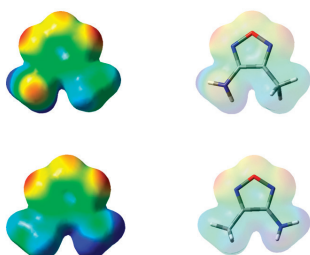
A molekula 52 db elektronnal rendelkezik. A Pauli-elv értelmében egy molekulapályán csak 2db ellentétes spinű részecske tartózkodhat, tehát 26 db molekulapálya található. A program segítségével kirajzolhatók ezek a pályák.



a 27. gerjesztett pálya

Megfigyeltük, hogy minél magasabb energiaszintű egy pálya, annál több csomófelület osztja fel. Tehát a Pauli-elv értelmében minél több elektron található a molekulában, annál több molekulapálya alakul ki, így a pályák közti alakbeli és energia-

különbséget a csomófelületek megjelenése adja. Ezután megjelenítettük az elektronsűrűséget, és jól látható volt, hogy a nitrogéncsoportok közelében jelentősen „több elektron” található. Ez abból a szempontból fontos, hogy ha a molekulára később más csoportokat szeretnénk vinni, akkor lássuk, hogy hol lehetséges nukleofil vagy elektrofil támadásokat végrehajtani. A program képes IR és NMR spektrumokat is alkotni, ami rendkívül nagy segítség az azonosítás során.



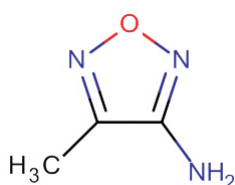
A molekula elektroneloszlása

Összefoglalva, a számítógépes modellezés egy fontos kezdőfolyamat a fragmensek szintetizálása során, ezen felül a már elkészült fragmenst ez alapján tudjuk azonosítani és elkülöníteni az esetleges szennyeződésektől.

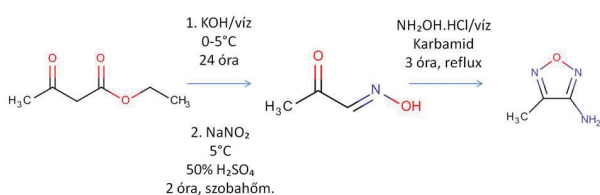
4-metil-1,2,5-oxadiazol-3-amin előállítása

Miért állítottuk elő épp ezt a vegyületet? Mert megfelel a fentebb említett fragmens kritériumoknak, mind molekulaméretében, polaritásában.

Az előállított fragmens az irodalmi adatok alapján több mint 1000 biológiailag aktív vegyület alkotóeleme, melyek nagy része kináz-inhibitor.



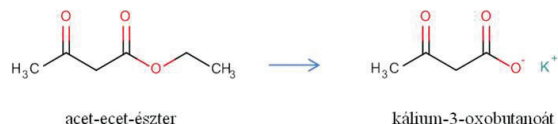
A szintézis folyamata



1. lépés: az 1-(hidroxiimino)propán-2-on előállítása
Először 26 g KOH-t feloldottunk 260 cm³ vízben,

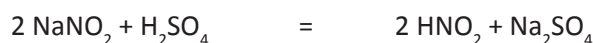
és folyamatos jeges hűtés közben 52 g acet-ecet-észtert adagoltunk hozzá. A keletkező elegyet 24 órára mágneses keverőgépre helyeztük szobahőmérsékleten.

A KOH által biztosított lúgos közegben megtörténik az acet-ecet-észter hidrolízise, így 3-oxobutánsav kálium sója és etanol keletkezik.

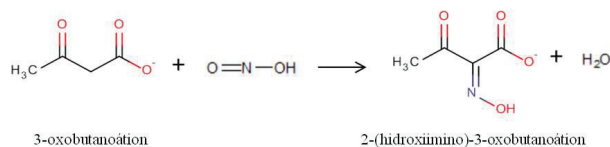


Másnap 34 g NaNO₂-et adtunk a reakcióelegyhez, és jeges hűtés mellett (5 °C alatt tartva) 48 ml 50 %-os kénsavat csepegtettünk az oldatba, majd 2 órában át kevertettük szobahőmérsékleten.

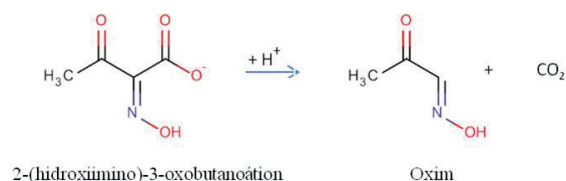
A nátrium-nitritből a kénsav hatására felszabadul a salétromossav:



A salétromossav szubsztitúciós reakcióba lép a 3-oxobutanoát-ionnal, a kettős-szénatom két hidrogénatomja és a salétromossav oxocsoportja vízmolekulává egyesül, miközben egy hidroximi-nocsoport belép a 2. szénatomra:



A kevertetést követően 40 %-os NaOH-val lúgosítottunk, és toluollal 1-szer átmostuk az oldatot. Ekkor a nem savas karakterű melléktermékeket távolítottuk el. A vizes részt tömény kénsavval pH= 3-4-re savanyítottuk. A vizes fázis tartalmazza a 1-(hidroxiimino)propán-2-ont, más néven oximot, ami a 2-hidroxiimino-3-oxobutánsav savas közegben történő dekarboxilezésével keletkezik:

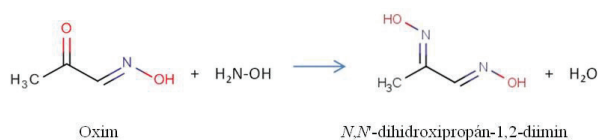


A megsavanyított vizes részt éterrel 3-szor extraháltuk. Az éteres fázist kihevített Na₂SO₄-gyel víztelenítettük, a szárítószer kiszűrtük, és az oldatot vákuumban bepároltuk. A szárítás után kb. 24 g kristályos anyagot nyertünk.

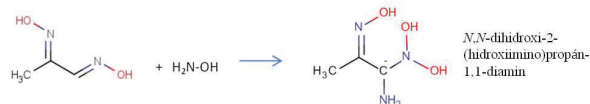
2. lépés: a 4-metil-1,2,5-oxadiazol-3-amin előállítás

A 1-(hidroxiimino)propán-2-on-t feloldottuk 100 cm³ vízben és 65 g hidroxilamin HCl-t adtunk hozzá.

Az enyhén savas közegben elkezdődik a hidroxilamin ketocsoportra történő addíciója, a keletkező termék víz kilépése során stabilizálódik:

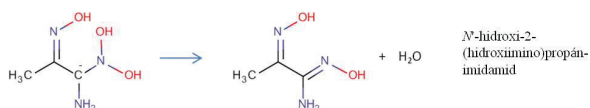


A következő lépésben még egy hidroxilamin molekula addicionál a C=N kettős kötésre, a nitrogénatomra egy hidroxilcsoport, a szénatomra egy aminocsoport lép be:

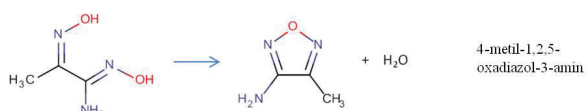


Ezek után jeges hűtés mellett, 40 °C alatt tartva az oldatot, 48 g NaOH-t, valamint 33,6 g karbamidot adtunk az elegyhez, és 3 órán át forraltuk. Közben egy bonyolult többlépéses mechanizmus szerint formálisan két vízkilépés is lezajlik:

1. - víz elimináció:



2. – éterkötés kialakulása molekulán belül:



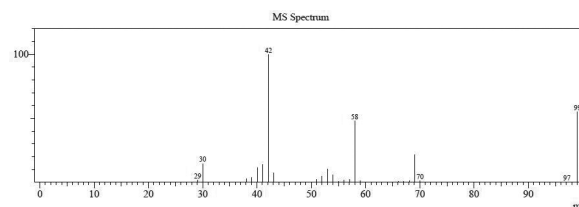
Lehűtés után a vizes reakcióelegyet ismét extraháltuk háromszor kloroformmal. Az egyesített szerves fázist Na₂SO₄ felett víztelenítettük, és a szárítószer kiszűrése után az oldatot vákuumban bepároltuk.

A terméket kloroformból kristályosítottuk ki.

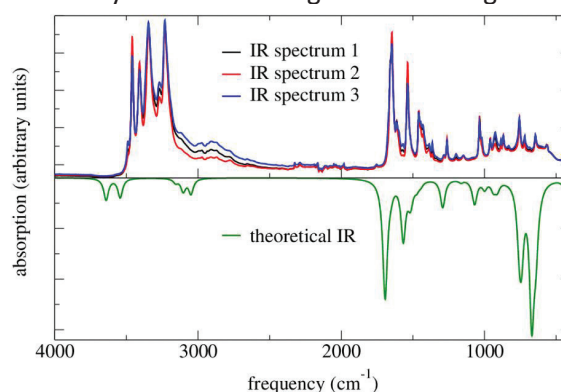
A kész molekula vizsgálata és eredmények összegzése

Először egy GC-MS vizsgálatot hajtottunk végre. Az eredmények mindhárom mintájánál hasonlóak lettek. A gázkromatográfiás spektrum alapján az előállított vegyület >99%-os tisztaságú.

A tömegspektrumban a várt termékmolekula molekulaionját és fragmentumait láttuk.



Ezután a vegyület szerkezetét infravörös-spektroszkópiás módszerrel is igazoltuk. A 3 különböző mintát összehasonlítva láttuk, a köztük lévő különbség nem szignifikáns. Ám ezeket a spektrumokat hozzáillesztve a számítógépes program által generálthoz, már jóval nagyobb differencia található. Ez azért van, mert a számítógép az anyag gáz halmazállapotú spektrumát készítette el, míg mi kristályos formában végeztük el a vizsgálatot



Összességében sikerült egy nagy tisztaságú fragmenst elkészítenünk, és reméljük, hogy ez később hasznos alapanyagként fog bizonyulni a kutatócsoport új projektjeihez.

Köszönetnyilvánítás:

Szeretnénk köszönetet mondani dr. Kovács Péternek és dr. Stirling Andrásnak, hogy nagyon sok tudományos ismerettel és élménnyel gazdagodhattunk.

Kelemen Ádám Andornak, a rendkívül segítőkész munkájáért, valamint a Gyógyszerkémia Kutatócsoport többi munkatársának, hogy egy héten keresztül együtt dolgozhattunk velük. Végül, de nem utolsó sorban Lendvayné dr. Győri Gabriellának, a tábor szervezéséért és sikeres lebonyolításáért.

Források:

- [1. kép] Eredeti gyógyszerkutatás - ELTE TTK vegyészhallgatók számára Dr. Arányi Péter 2009 – 25. oldal
- [2. kép] GRAFFINITY PHARMACEUTICALS GMBH: <http://www.graffinity.com/fragments.php>
- [3. kép] Piece by Piece: A guide to fragment-based drug discovery By Sarah Webb | June 1, 2013

A sejtmembrán egyszerű modelljei

Lévay Klára

Székesfehérvári Teleki Blanka Gimnázium és Általános Iskola

Tyukodi Levente

Ciszterci Rend Nagy Lajos Gimnáziuma és Kollégiuma, Pécs



A téma választásakor elgondolkodtunk, hogy mi is lenne a megfelelő téma. Így gondolkodtunk:

„A sejtmembrán megismerése? – izgalmas kihívásnak hangzik. Ha a legkisebb önálló működésű rendszer alapját megismerhetjük, talán mi magunk is elő tudunk állítani olyan sejteket, amelyek működését tudjuk befolyásolni. Mindig is nagy csodálattal néztem azt a rendszert, mely felépíti szervezetünk alapköveinek a vázát, a sejtmembránt. A kettős foszfatid rétegben a poláris és az apoláris részek megoszlásáról mindig az alaposan elkészített munka jutott eszembe. Precízen kialakított járatok, megfelelő hatásra átalakuló rendszerek és a transzportfolyamatok ötletei sokszor gondolkodásra bírnak. Ezt a rendszert szeretném én is közelebbről megismerni!” Klára

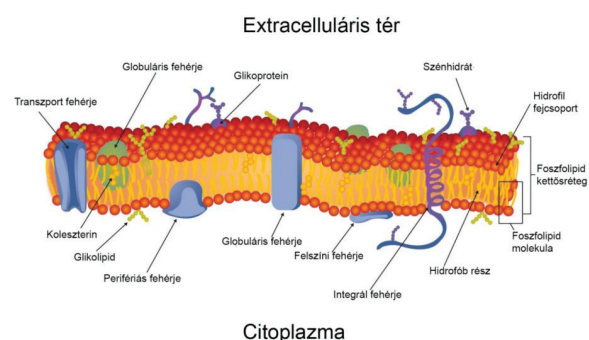
„Ha a sejt pontos szerkezetét megismerem, egy biztos alapra tudok építeni. Hasonló, mint amikor házat építünk; ha tudjuk, hogy milyen téglával, kövekkel építkezhetünk, akkor a nagyobb szintek elrendeződéséről is tisztább képet kapunk. A sejtet viszont részletesebben is meg lehet vizsgálni; a membránnal elhatárolt „világ” működése bonyolult folyamatokon és komplex rendszereken alapul. A sejtről alkotott világgépeket szeretném elmélyíteni, részletesebben megismerni.” Levente

Célkitűzés - Elhatárol, mégis összeköt

Az élővilág legkisebb, önálló életre képes egysége a sejt. Számos feladatot kell ellátnia és biztosítania kell elhatárolódását környezetétől. Nyílt anyagi rendszerként tudjuk jellemezni. Energiát, információt és különféle anyagokat tud transzportálni a környezetébe, és fogadni az őt körülvevő sejtektől. Ebben fontos szerepe van a sejtmembránnak is.

A kutatótábor hete során a sejtmembrán egyszerű modelljeit készítettük el és vizsgáltuk.

Az 1. ábrán látható membránvázlaton is jól látszik, hogy a szervezetünket alkotó sejtek membránja

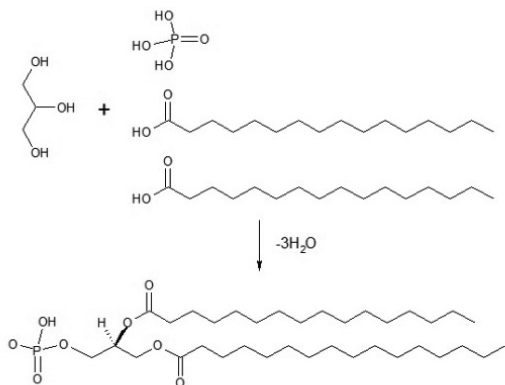


1. ábra A sejtmembrán felépítését szemléltető részlet, forrás: Wikipedia

milyen felépítést mutat. A foszfolipid kettősréteg mellett további két fő alkotója a sejtmembránnak a fehérjék (integráns- és perifériás fehérjék) illetve a szénhidrátok. E két alkotó nagyban hozzájárul a sejtek egyediségének kialakításához. Ezenkívül a membránok elengedhetetlen vegyülete a koleszterin, mely a kettős foszfatidrétegbe beépülve stabilizálja a membránt, megfelelő merevséget biztosítva számára.

A másik lényeges molekulacsoport a lipidek közé tartozó foszfolipidek, amelyek a sejtmembrán vázát adó kettősréteget építik fel. A foszfolipidek glicerinvázis vegyületek, ami azt jelenti, hogy a glicerin három hidroxil csoportja észteresíteni tud egy foszforsavat és két zsírsavat.

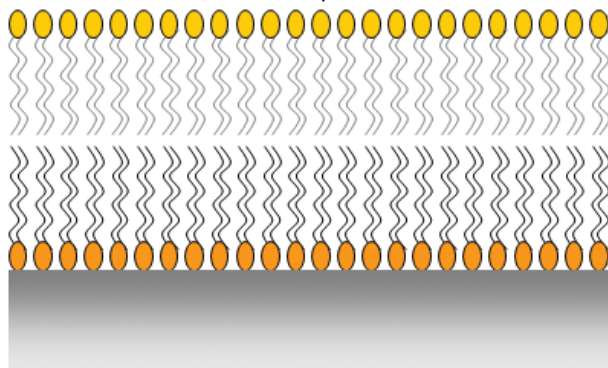
Ezek az anyagok amfipatikus jellegűek, ami azt jelenti, hogy a poláris fejük hidrofil, míg apoláris lábuk hidrofób tulajdonságú. Ennek a tulajdonság-



2. **ábra** Foszfolipid kialakulása kondenzációval

nak köszönhetően alakul ki a kettősréteg, és emiatt tudunk vízfelszíni monoréteget is létrehozni. A biomembránokban az apoláris, hidrofób szénláncok egymás felé fordulnak, míg a poláris, hidrofil fejük a két vizes fázis felé, a citoplazma (sejtek alapállománya) és az extracelluláris tér (sejten kívüli tér) felé néz. Energetikai szempontból is kedvező a kettősréteg kialakítása a sejtmembránban. A foszfolipideknek jelentős szerepük van a gyógyszerkutatásban. Liposzómás rendszereket előállítva lehetőség nyílik a rák egyes típusainak gyógyítására. A liposzómába csomagolt hatóanyag a szervezet károsítása nélkül éri el célját, a rákos sejteket, ahol helyileg fejti ki hatását. Számos kutatásban alkalmazzák a 2D (rétegek) illetve a 3D (kolloid) modelleket.

Leegyszerűsített modelljeinkben a sejtmembrán fő alkotóelemeit, a foszfolipideket használtuk fel.

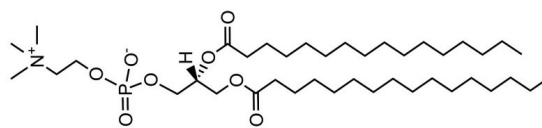


3. **ábra** Kettős foszfatid réteg szerkezete, az apoláris és poláris részletek elrendeződése

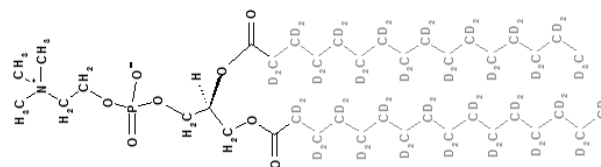
Kutatásunk során kétdimenziós (2D) modelleket használtunk: mono- és kettősréteg rendszereket készítettünk, majd ezeket különböző módszerekkel vizsgáltuk. A mono- és kettősrétegeinket három fajta foszfolipidből építettük fel, melyek a következők voltak: DPPC (dipalmitoil-foszfo-kolin),

DPPC-d62 (dipalmitoil-foszfo-kolin alkil láncában deutériummal helyettesítve), DSPC (disztearil-foszfo-kolin).

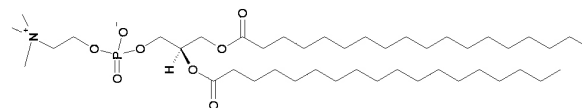
Kísérletek és eredmények



4. **ábra** DPPC molekula szerkezete



5. **ábra** DPPC-d62 (dipalmitoil-foszfo-kolin alkil láncában deutériummal helyettesített)

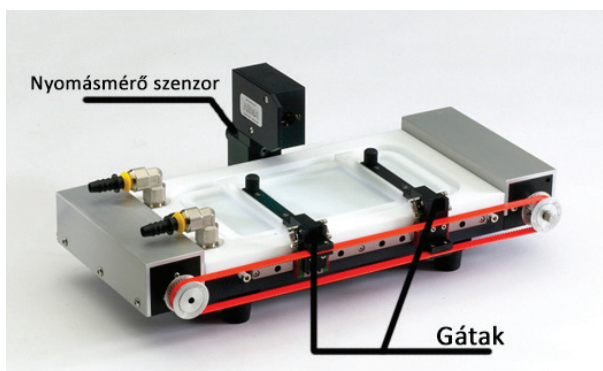


6. **ábra** DSPC (disztearil-foszfo-kolin)

A foszfolipidek felhasználásával vízfelszíni monorétegeket, hordozós monorétegeket és hordozós kettősrétegeket állítottunk elő. A vízfelszíni monorétegek jellemzésére izotermákat és összefrekvencia-keltési színeképeket készítettünk, míg a hordozós monorétegeket infravörös-mikroszkópiával vizsgáltuk. Ugyancsak összefrekvencia-keltési spektroszkópiával tanulmányoztuk a hordozós kettősrétegeket is.

Langmuir filmmérleg

A kutatótábor hete alatt legtöbbször a Langmuir filmmérleget használtuk, ezzel készítettük el a mono- és kettősrétegeket. Ahogy a 7. ábrán is látszik, az eszköz fő egysége a teflonkád, ami kétszer desztillált vízzel volt feltöltve. A két gát feladata a víz felszínén lévő filmréteg összenyomása, míg az oldalához kapcsolt erőmérő szerepe az oldalnyomás mérése. Az erőmérőre akasztott Wilhelmy-lemez merül a vízbe, ezáltal mérhetővé válik az oldalnyomás. Az oldalnyomás a szabad vízfelszín és a réteg felületi feszültségének különbsége. A megfelelő foszfolipidekből híg oldatokat készítettünk kloroformban (CHCl₃) oldva, majd a kádban lévő kétszer desztillált víz felszínére mikrofecskendővel csepegtettük fel az oldatot.



7. ábra Langmuir filmmérleg, teflonból készült fehér kád, két fehér teflon gát és a fekete erőmérő

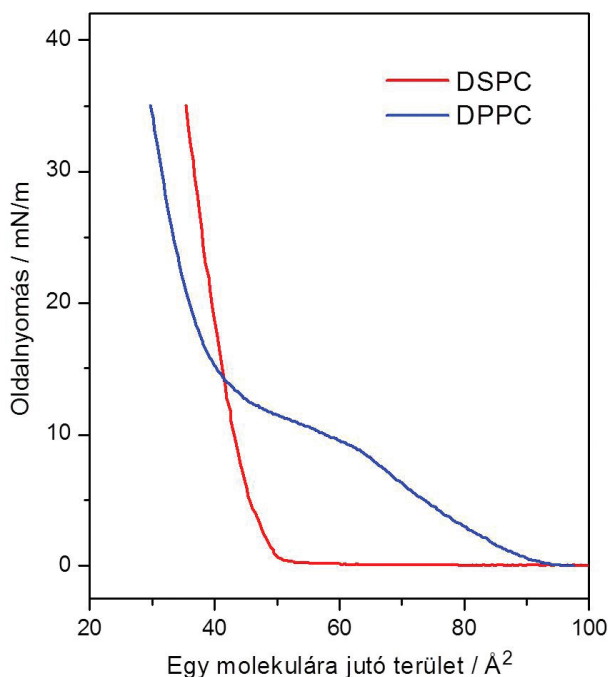
Izoterma

Az izoterma az oldalnyomást az egy molekulára jutó terület ($\text{\AA}^2/\text{molekula}$) függvényében ábrázoló görbe. A terület csökkentésével (két gát zárásával) az egy molekulára jutó terület jelentősen lecsökken. Az addig több helyen megtört és „szétterült” hosszú szénláncok egyre közelebb kerülnek egymáshoz, a monoréteg gázfázisból a folyadék végül szilárd fázisba rendeződik.

A 8. ábrán látható izotermákat a vízfelszíni foszfolipid monorétegek jellemzésére készítettük el. A DSPC illetve a DPPC csak két metilén csoportban térnek el egymástól az alkil láncokban, izotermáik mégis különbséget mutatnak. A DPPC molekulák két némileg eltérő tulajdonságú folyadékszerű fázis - egy rendezettebb (kondenzált) és egy kevésbé rendezett (expandált) - kialakítására képesek. A DPPC molekula esetében, az egy molekulára jutó terület csökkentése során, először létrejön a kevésbé rendezett (expandált) folyadékfázis, majd a rendezettebb kondenzált folyadékfázis alakul ki. Az izoterma majdnem vízszintes szakaszán (plató) ez a két fázis egymással egyensúlyt tartva, egyszerre van jelen. A plató elején (kis összenyomásnál) egy rendezetlenebb 'tenger' van a felszínen. Az összenyomáskor ebben rendezettebb 'szigetek' jelennek meg, amik egyre szaporodnak és nőnek, amíg aztán megfordul a helyzet és már rendezetlen 'szigetek' úsznak a rendezett 'tengerben', majd legvégül egy rendezett 'tenger' marad. A kétféle folyadékfázis összenyomhatósága nagyon hasonló, így mialatt ezek egymásba alakulása lejátszódik, az oldalnyomás csak nagyon kicsit változik. Ezért jelentkezik az izotermán a vízszintes szakasz.

Hordozós rétegek készítése

Hordozós rétegeket Langmuir-Blodgett és Lang-

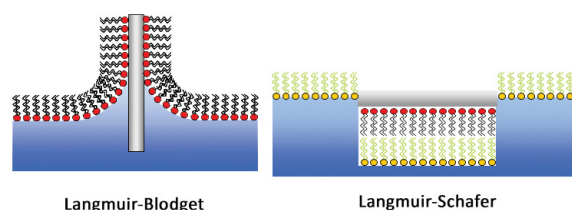


8. ábra A DPPC és a DSPC molekulák szerkezete közötti eltérés ugyan kicsi, de az izotermáik jelentősen különböznek

muir-Schaefer eljárással állíthatunk elő. Kvarc prizmára és CaF_2 ablakra vittük fel a foszfolipideket ezen két eljárást alkalmazva.

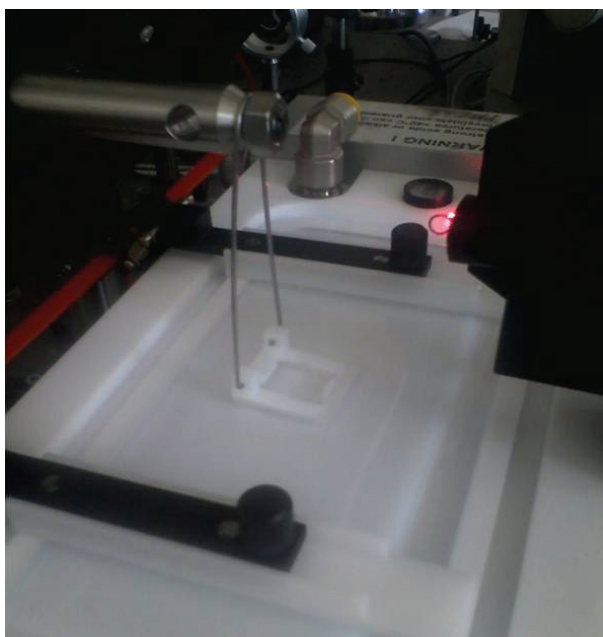
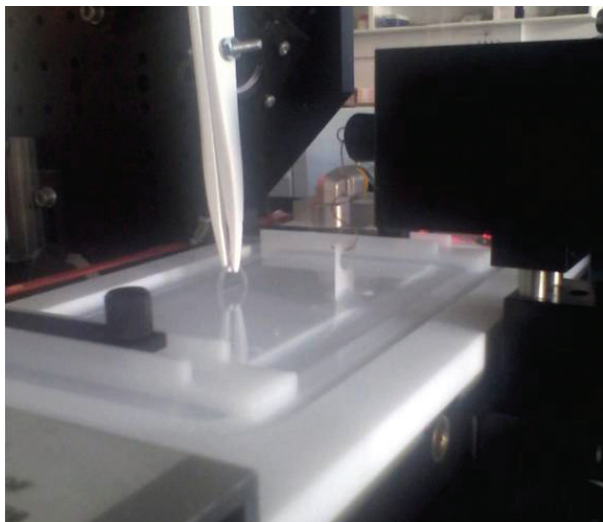
A Langmuir-Blodgett eljárást a CaF_2 ablak bevonásánál alkalmaztuk, mely során a desztillált vízbe belemártottuk a szilárd hordozót, majd a foszfolipid felcseppentése után lassan kiemeltük. (9. ábra bal oldali képe)

A kvarc prizmára felvitt kettősréteg készítésénél először a Langmuir-Blodgett eljárást alkalmaztuk,



9. ábra A Langmuir-Blodgett és a Langmuir-Schaefer módszer

így a szilárd hordozón monoréteget képeztünk. Egy újabb, megfelelő oldalnyomású vízfelszíni monoréteg létrehozása után egy kar segítségével közelítettük a monoréteggel bevont szilárd hordozót a felszínhez, így rátapadt a következő réteg is a prizmára. Ezen második réteg felvitelekor a Lang-



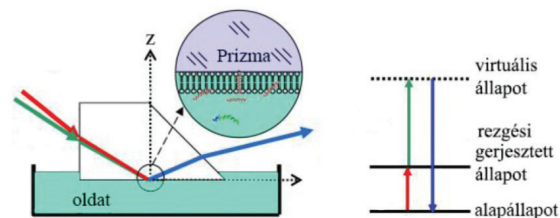
10. ábra CaF_2 ablak és kvarc prizma Langmuir-Blodgett eljárással való bevonása

muir-Schaefer eljárást alkalmaztuk. (9. ábra jobb oldali képe)

Mindegyik eljárásnál jól megfigyelhető az oldalonnyomás változása a hordozók kiemelésekor. A CaF_2 ablak illetve a prizma felületének ismeretében kiszámíthatóvá válik a víz felszínéről eltávolított foszfolipid mennyisége. A filmmérleg használata a munkafolyamat során nagy tisztaságot és körültekintő munkát igényelt.

Összegfrekvencia-keltési színeképek

A mérés során egy változtatható hullámhosszú infravörös és egy zöld, fix hullámhosszú sugárnyalábot használtunk. E két sugarat a minta egy meghatározott pontjába irányítottuk. A két sugarat

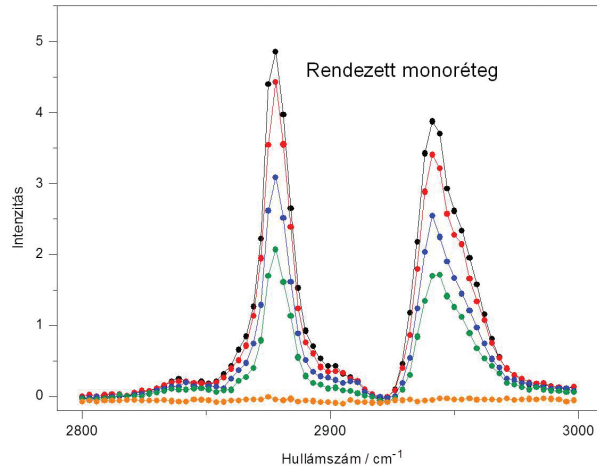


11. ábra összegfrekvencia-keltési színeképelemzést szemléltető ábra

a minta felszínén összegezve egy kék sugarat kapunk, amit a spektrométer detektora érzékel, ezáltal kirajzolja a színeképet. Akkor kapunk intenzív jelet, amikor az IR sugár frekvenciája megegyezik egy molekularezgés frekvenciájával. Így az összegfrekvencia-keltési színeképek is rezgési színeképek. Ezzel a foszfolipideken lévő funkciócsoportok rezgéseit tanulmányozhatjuk. A színeképek elemzésével a molekulák rendezettségét is meg tudtuk mérni.

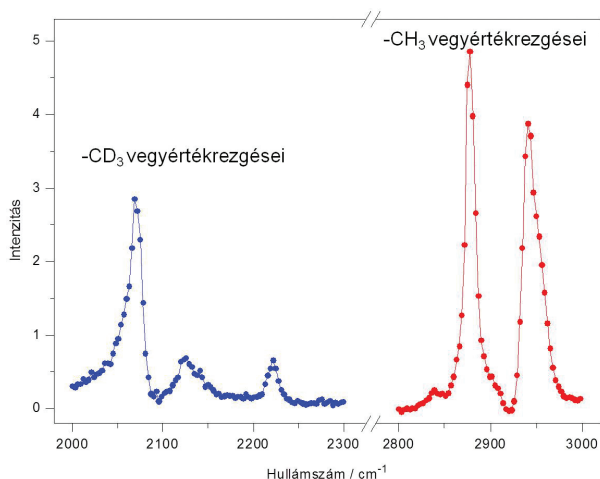
Összegfrekvencia-keltési spektroszkópia különböző oldalonnyomásokon

A DSPC híg oldatából készített monoréteget az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával, különböző oldalonnyomásokon vizsgáltuk meg. A grafiko-



12. ábra Különböző oldalonnyomásoknál felvett összegfrekvencia-keltési spektrumok DSPC monorétegnél

non ennek a folyamatnak az eredménye látható. Egyre nagyobb oldalonnyomásoknál egyre nagyobb intenzitású rezgéseket kaptunk. Ennek egyik oka az, hogy nagyobb oldalonnyomásnál az egy molekulára jutó terület kisebb, így egy adott területen lévő molekulák száma nagyobb. Vagyis a lézersugarak által megvilágított területen több molekula



13. ábra A DPPC-d62 (baloldal) és a DSPC molekula (jobb oldal) nyújtórezgéseinek hullámszáma közötti eltérés

van, ezek nagyobb jelet adnak. Másik oka az, hogy nagyobb oldalmódsznál a molekulák rendezet-
tebben helyezkednek el, ami további intenzitásnö-
vekedést eredményez.

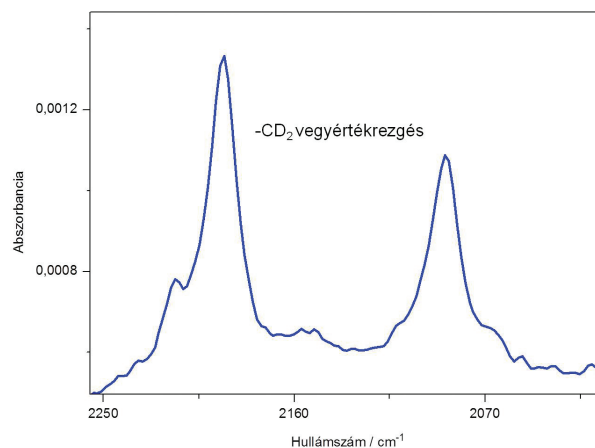
Monorétegek összehasonlítása

A DSPC-ből és a DPPC-d62-ből előállított monoré-
tegeket összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával
vizgáltuk.

Az 13. ábrán a foszfolipidekből készült monoréte-
gek színeképek összehasonlítása látható. A két
molekula közötti legfőbb eltérés, hogy a DPPC-d62
alkil láncában $-CD_3$ csoport, míg a DSPC alkil lán-
cában metil ($-CH_3$) csoport található. A DPPC-d62
rezgési frekvenciái, a DPPC-hez képest kisebbek
a deutérium atom nagyobb tömegéből adódóan.
(A deutérium a hidrogén egyik stabil izotópja. A
hidrogén atommagjában csak egy proton van,
ezzel szemben a deutérium atommagja protont
és neutron is tartalmaz. Így a deutérium tömeg-
száma kettő, míg a hidrogéné egy.) Így a $-CH_3$ és
 $-CD_3$ nyújtórezgések eltérő színeképtartományban
jelennek meg, ez jól látható az ábrán.

DPPC-d62 monoréteg IR színeképe

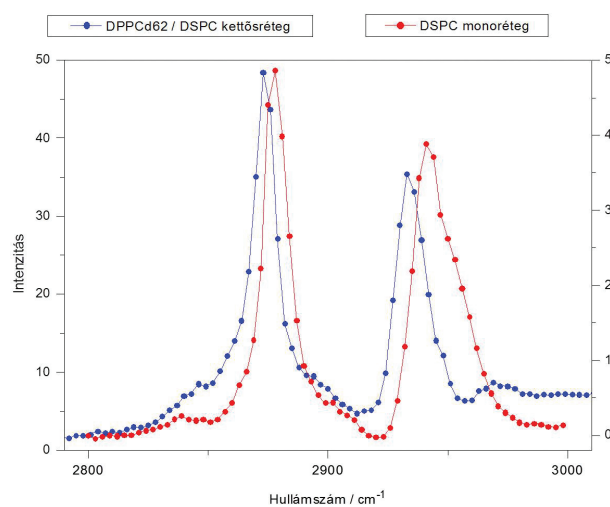
Az IR-színekép készítésénél a mintát infravörös
fény sugárral világítjuk meg. A minta által elnyelt
infravörös sugárzás a molekularezgéseket - az
atomoknak a molekulákon belüli rezgőmozgását
- gerjeszti, vagyis az atomokat nagyobb ampli-
túdójú (kitérésű) rezgésre készíti. A gerjesztett
molekularezgés frekvenciája megegyezik az el-
nyelt infravörös sugárzás frekvenciájával. Amelyik



14. ábra Az IR-spektroszkópia alkalmazása a DPPC-d62 monoréteg esetén

frekvenciánál a molekulák elnyelik az infravörös
sugárzást, ott a színeképben egy csúcsot találunk.
Az infravörös színeképek ezért rezgési színeképnek
(idegen szóval vibrációs spektrumnak) is nevezzük.
A lehetséges molekularezgések (tehát a színekép-
ben található csúcsok) frekvenciája jellemző az
adott molekulára, illetve az abban található funk-
ciós csoportokra.

IR-színeképet a CaF_2 ablakra, mint hordozóra felvitt
DPPC-d62 monorétegről készítettünk. A színekép-
ben megfigyelhetjük a CD_2 csoportok nyújtórez-
géséhez tartozó sávokat. A spektrumból tehát
kiderül, hogy a rendezett DPPC-d62 monoréteget
sikeresen felvittük az ablakra, így ellenőriztük a
Langmuir-Blodgett eljárást.



15. ábra A kettősréteg és a monoréteg összehasonlítása összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával

Monoréteg és kettősréteg összehasonlítása

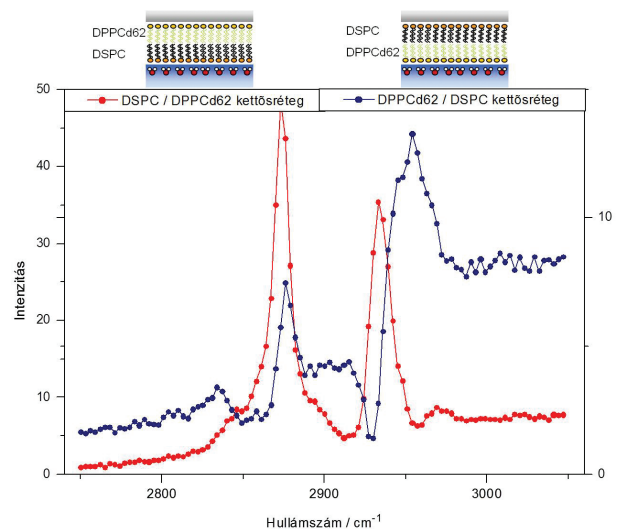
A DPPC-d62/DSPC kettősréteg és a DSPC monoréteg összehasonlítására is az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiát alkalmaztuk. A színekben észrevettük, hogy a monoréteghez képest a kettősréteg színekében a csúcsok az alacsonyabb hullámszám felé tolódtak el. A jelenség a kettősréteg két felét alkotó molekulák, vagyis elsősorban a láncvégi $\text{CH}_3\text{-CD}_3$ csoportok között fellépő másodrendű kölcsönhatásoknak tulajdonítható.

Különböző módon előállított kettősrétegek összehasonlítása

A kettős foszfatidréteg előállítására a fent ismertetett foszfolipidek közül a DPPC-d62-t és a DSPC-t használtuk. Utolsó kísérletünk a DSPC/DPPC-d62 valamint ennek fordítottja, a DPPC-d62/DSPC kettősrétegek előállítására és vizsgálatára irányult. A DPPC-d62/DSPC kettősréteg esetén elsőként a DSPC monoréteget vittük fel a szilárd hordozó felszínére Langmuir-Blodgett eljárással, majd ezután a Langmuir-Schaefer eljárás segítségével a DPPC-d62 monoréteget, mely így a vizes fázissal érintkezik. A másik kettősréteg előállítása is ezen anyagok felhasználását igényelte, de a sorrend pont fordított volt.

A 13. ábrán láttuk, hogy a két molekula színekében az alkil láncokhoz tartozó rezgések (elsősorban a $-\text{CH}_3$ illetve CD_3 csoportok rezgései) eltérő tartományban jelentkeznek ($2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ a DPPC-d62 esetén, $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ a DSPC-nél). Ha tehát az ebből a két anyagból felépülő kettősrétegek színeképeit $\sim 2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ között vettük fel, akkor a színekben csak a DSPC molekulák $-\text{CH}_3$ nyújtórezgéseit látjuk. Tehát ezek a színek csak a DSPC rétegről hordoznak információt, vagyis a kétféle kettősréteg alkalmazásával az egyik esetben a hordozóhoz közeli, a másik esetben az attól távolabbi (tehát a vizes fázis felé eső) réteget tudjuk tanulmányozni. Ez fontos lehet a kutatásokban, ha például a kettősréteg aktív molekulákkal való kölcsönhatását szeretnénk vizsgálni (pl. gyógyszerek, gyógyszerhordozók).

A 16. ábra jól mutatja, hogy a kétféle kettősréteg színeképe között jelentős különbséget figyelhetünk meg. Ez a különbség elsősorban a rendszerek orientációjából adódik. A DSPC/DPPC-d62 kettősréteg metil szimmetrikus vegyértékrezgése igen intenzív, ami azt jelzi, hogy a hordozótól távolabbi



16. ábra Két azonos anyagokból készült, eltérő felépítésű kettősréteg összehasonlítása

réteg nagyfokú rendezettséget mutat. Az ellentétesen felépülő rétegben a metil csoport rezgéseinek intenzitása jóval kisebb, vagyis a hordozóhoz közel eső DSPC réteg rendezettségét a hordozó jelentősen megzavarja.

Összefoglalás, köszönet

Elmondhatjuk, hogy a tábor során részletesen vizsgáltunk DSPC, DPPC valamint DPPC-d62 molekulákból előállított membránmodelleket. Előállítottunk hordozós monoréteget, amit IR spektroszkópiával vizsgáltunk. Összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával megvizsgáltuk, hogy monoréteg és monoréteg, illetve kettősréteg és monorétegek között milyen különbségek vannak a színeképeken. A vizsgálatok során sokat megtudtunk a sejtmembránt felépítő foszfolipidekről és ezek szerkezetéről, betekintést nyerhettünk a felületkémia tudományába, és megismerkedhettünk különböző mérési eljárásokkal. A sok tudásért, a felejthetetlen élményért köszönet illeti témavezetőinket, Mihály Judithot és Keszthelyi Tamást, akik a hét során vezettek és támogattak minket a munkafolyamatokban. A tábori élmények felejthetetlenek maradnak számunkra!

Ezenkívül külön köszönet illeti Lendvayné Győrik Gabriellát, Gabi nénit, aki minden nap velünk volt és segítette a munka utáni programok sikeres lefolyását is. Köszönet illeti többek között Tompos András igazgató urat is, aki nélkül ez a tábor nem jöhetett volna létre. Nagyon hálásak vagyunk az ott eltöltött egy hétért!

Liposzómás gyógyszerhordozók előállítása

Porogi Anna

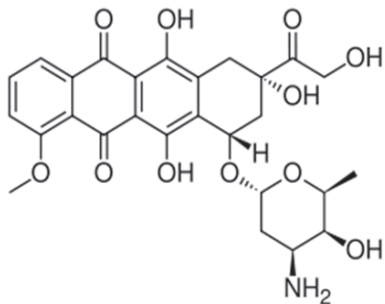
Neumann János Középiskola és Kollégium, Eger



A gyógyszerkutatáson belül jelentős hangsúlyt kapnak a rákellenes gyógyszerek. Közülük is kiemelt a liposzómás nanohordozók fejlesztése, hiszen ezek számos kedvező tulajdonsággal bírnak. Többek között: biokompatibilisek; használatuk csökkenti a toxikus hatásokat azáltal, hogy a hatóanyag nem érintkezik közvetlenül a szervezettel, hanem egy lipid-kettősréteg belsejében helyezkedik el; ennek a célzott hatóanyag bejuttatásnak köszönhetően csökkentett mennyiségű hatóanyag is elegendő a megfelelő terápiás hatáshoz. Ilyen gyógyszerhordozó előállításában és vizsgálatában vehettünk részt a kutatótábor ideje alatt.

A feladatunk az volt, hogy egy Caelyx nevű gyári készítményhez hasonló tulajdonságú rákellenes gyógyszerkészítményt állítsunk elő. Az előállított hordozókat később különböző vizsgálatoknak vetettük alá.

A rákellenes harcban a doxorubicin az egyik leggyakrabban használt vegyület. Ez erősen toxikus, többek között szívkárosító hatással bír. A gyógyszergyárak emiatt már kidolgoztak olyan doxorubicin készítményt, ami a hatóanyagot liposzómába csomagolva tartalmazza.



1. ábra Doxorubicin szerkezeti képlete

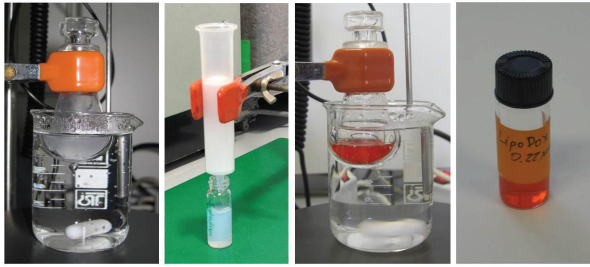
Két mintát állítottunk elő: egy üres, csak liposzó-

mákat tartalmazót (Lipo) és egy doxorubicinnel töltött LipoDox nevűt. A gyári készítményhez (Caelyx) hasonlítottuk később a mi mintánk tulajdonságait, tehát ez volt a referencia. A LipoDox készítésének első lépése három komponens bemérése volt: HSPC (hidrogénezett szójalecitin), koleszterin, majd DSPE-PEG2000 (disztearil-*sn*-glycero-foszfátidil-etanolamin-polietilén-glikol 2000). E három összetevő közül a DSPE-PEG2000 a liposzóma szerkezetben tapasztalt stabilitását növeli, tehát biztosítja, hogy az lehetőleg csak a szükséges helyen és időben essen szét, ill. bocsássa ki a hatóanyagot. Az összemért porok keverékét kloroformban oldottuk fel. Rotációs vákuumszivattyú segítségével elpárologtattuk az oldószer nagyját, majd szárítószekrénybe helyeztük éjszakára, hogy a maradék kloroform is eltávozzon.

Másnap $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oldatot készítettünk, mellyel hidratáltuk a lipidkeveréket, majd hőtorna (-196 és 60°C között, 5 ismétléssel) és extrudálás következett, amikor 80 nm-es pórusokon többször átrépseltük a kialakult liposzómákat. Így megkaptuk a kívánt egyetlen kettősrétegből álló (unilamellás) vezikulákat.

Ahhoz, hogy a hatóanyagot, a doxorubicint be tudjuk tölteni a hordozóba, ammónium-koncentráció különbséget kellett kialakítanunk a liposzóma belső és külső oldala között. A Sephadex G25 méretkizárásos oszlopkromatográfia segítségével lecseréltük a liposzóma külső közegét (2. ábra), így csak a kettősrétegen belül maradt meg a $6,5$ -ös pH-jú $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oldat. Az oszlop töltetét $7,4$ -es pH-jú fiziológiás sóoldatot is tartalmazó foszfát pufferrel (PBS) előmostuk, felvittük rá az ammónium-szulfátban elkészített liposzómákat, ezt követően további PBS részlettel mostuk le a

liposzómákat az oszlopról, így ez lett az új külső közeg. Az ammónium és szulfát ionok az oszloptöltet pórusaiban ragadtak egy időre, és csak további öblítéssel voltak onnan eltávolíthatók.

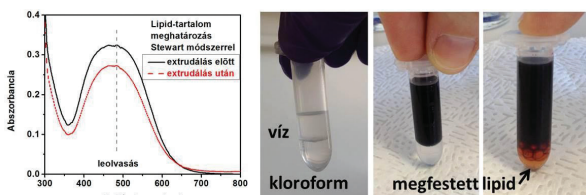


2. ábra Lipidek hidratálása pufferben, külső puffer cseréje méretkizárásos kromatográfiával, gyógyszerbetöltés és a szűrt végtermék

Ezután elvégeztük a doxorubicin betöltését: a kialakított $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ koncentráció különbség mellett a 16 mg lipidet tartalmazó liposzóma-hoz hozzáadtunk 2 mg doxorubicint PBS-ben oldva, és a keveréket fél órán át kevertettük. Közben 15 percnél mintát vettünk, és mini-oszlopon (Sephadex G-25 töltettel rendelkező centrifugálható sótalanító oszlop) elválasztottuk a liposzómákba zárt doxorubicint a még szabad állapotútól.

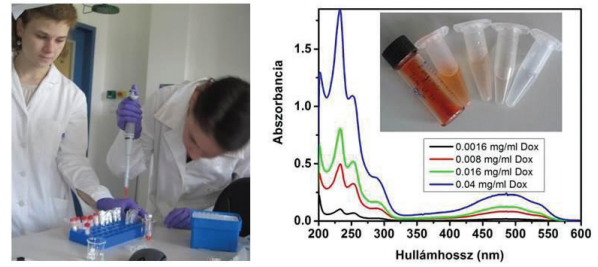
Vizsgálatok, eredmények

UV-látható spektroszkópiát (UV-Vis) használtunk több tulajdonság vizsgálatára: lipid- és doxorubicin-tartalom meghatározására. Mindkettőhöz elsőként szét kellett roncsolni a liposzómákat, hogy oldatba vigyük a lipideket ill. a doxorubicint. A lipid-tartalmat Stewart módszerrel határoztuk meg (3. ábra). 0,5 ml lipid-tartalmú mintához 0,5 ml kloroformot majd 1 ml ammónium-ferrocianátot (ez festi meg a lipidet) adtunk. Összerázás után, a kloroformos fázist leszívva, megmértük az oldat UV-látható abszorbanciáját 485 nm-en kloroformot alkalmazva háttérként. Megmértük a Lipo mintánk lipid-tartalmát extrudálás előtt és után. Eredményeinkből arra következtettünk, hogy az extrudálás következtében 17%-os lipidvesztés lépett fel (szűrőre kitapadt anyag).



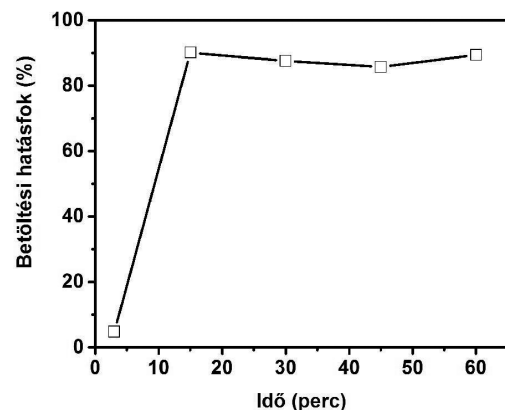
3. ábra Lipidtartalom-meghatározás Stewart módszerrel

A doxorubicin meghatározásához kalibrációs (hígítási) sort készítettünk ismert töménységű doxorubicin oldatból (4. ábra). Háttérként 0,9 %-os NaCl oldatot használtunk.



4. ábra Doxorubicin UV-látható spektroszkópiával mért kalibráló színeképei és az oldatsorozat fényképe.

Az előzőekben leírt betöltési módszer hatékonyságát vizsgálva a doxorubicin-tartalmat a betöltési idő függvényében vizsgáltuk. Ezért 0, 15, 30, 45 és 60 percnél mintát vettünk a betöltés alatt álló keverékből. A betöltött és az oldatban maradt szabad doxorubicint a Zeba Spin méretkizárásos minioszlopon választottuk el egymástól. A liposzóma-fázist 1:9 arányban Triton X-100 vegyülettel kezeltük, ami oldatba vitte a lipideket (szétesett a liposzóma), ezáltal a bezárt doxorubicin mennyiségét meg tudtuk határozni. A különböző betöltési időhöz tartozó minták hatóanyag-tartalomtól függően más-más abszorbanciát mutattak. Háttérként a Triton X-100-at használtuk és 480 nm-en, ahol a legnagyobb a doxorubicin elnyelése olvastuk le az abszorbanciát. A betöltési hatásfokot a gyári készítménynél is meghatároztuk.

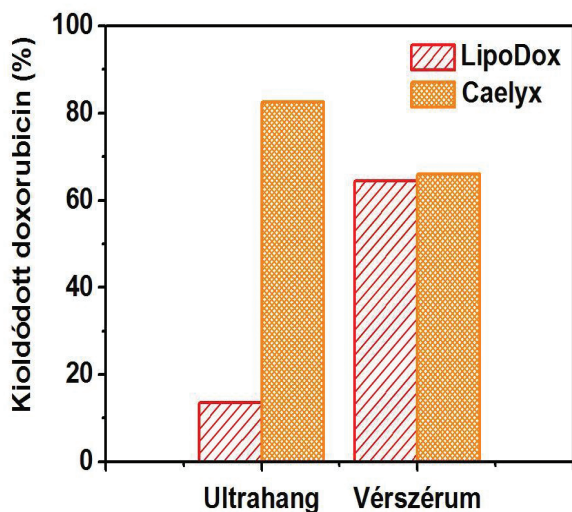


5. ábra Doxorubicin bezárási hatásfok időbeli változása

Azt tapasztaltuk, hogy saját mintáink betöltési hatásfoka jobbnak adódott, mint a gyári készítményé. A hozzáadott doxorubicin 83%-a záródott be

a LipoDox nevű mintánkba. A 5. ábrán jól látszik, hogy a bezárási hatások 15 percnél elérte a maximumot, majd utána megközelítőleg tartotta a hatékonysági szintet.

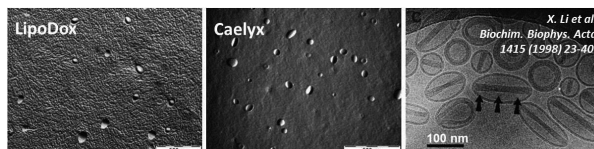
A következő vizsgálatban a doxorubicin kioldódását figyeltük; az élő szervezetet próbáltuk szimulálni vérszérum segítségével. Mind a saját készítésű mind a gyári mintákat 37°C-on, 24h időtartamig, 1:1 arányban vérszérumba helyeztük, és vizsgáltuk a hatóanyag kioldódását, majd egy másik kísérletben 2 órás ultrahangos rázatással mesterségesen erőltettük a vérszérumba való kioldódást. A mintákat ezután Sepharose CL-4B méretkizárásos kolonnán elválasztottuk a kioldódott doxorubicintól és a szérum alkotóitól. A liposzómában maradt doxorubicint Triton X-100-zal kinyertük, és 480 nm-en megmértük az abszorbanciát (6. ábra). A LipoDox mintából 2 órás ultrahangos rázatás során kevesebb hatóanyag oldódott ki, mint a 24 órás rázatás nélküli kezelés során. Mindkét eljárással kevesebb hatóanyag oldódott ki a saját készítésű LipoDox-ból, mint a gyári készítményből. A két készítmény közötti összetételbeli különbség eredményezi az eltérő viselkedést.



6. ábra Doxorubicin kioldási próbája vérszérumban, ill. ultrahanggal erőltetve

Morfológiai vizsgálatokat végeztünk FF-TEM, azaz fagyasztató-erős transzmissziós elektronmikroszkóppal. Ezt a technikát olyan minták esetében használják, melyek érzékenyek a különféle környezeti hatásokra. Mintáink esetében ez azért volt fontos, mert száraz állapotban nem őrzik meg vezikulás szerkezetüket. Ezen technika alkalmazása során a folyékony nitrogén hőmérsékletére hűtött

freonnal pillanatszerűen megfagyasztottuk a minta egy-egy cseppjét (hogy szerkezeti átalakulás ne mehessen végbe), majd az abból készült replikán (másolaton, domborzat-lenyomaton) jól láttuk a morfológiai tulajdonságokat. A felvételek hosszúság, megnyúlt vezikulákat mutatnak (7. ábra). A vezikulák gömbalaktól eltérő formájának magyarázatául bemutatjuk a mások által hasonló liposzómákról készített kontrasztfestésű TEM felvételt. Jól látható, hogy a vezikulák belsejében a doxorubicin rúdszerű formában ún. gélkristályt képez. Ez okozza a liposzómák alakjának torzulását.

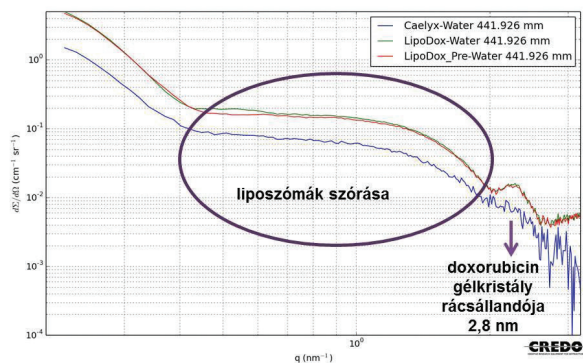


7. ábra Fagyasztató-erős transzmissziós elektronmikroszkópiával láthatóvá tett liposzóma-körvonalak (bal és közép). Irodalomból vett kontrasztfestésű TEM kép.

A vezikulák átlagos hidrodinamikai átmérőjét és polidiszperzitását dinamikus fényszórás méréssel (DLS) határoztuk meg.

A legnagyobb hidrodinamikai átmérője a LipoDox-nak, tehát az általunk betöltött liposzómáknak volt (97 nm, polidiszperzitás 12%), ezt követte az üres liposzómát tartalmazó minta (92 nm, polidiszperzitás 15%), majd a gyári készítmény, a Caelyx (83 nm, polidiszperzitás 17%). A gyári minta azért lehet kisebb átlagos átmérőjű, mert valószínűleg több extrudálási lépésen ment keresztül, mint a miénk.

A fény elhajlásának jelenségén alapuló szerkezetvizsgálati módszer a kisszögű röntgenszórás, SAXS. Lényege, hogy szűk keresztmetszetű röntgennyalábba engedünk mintáinkra, majd helyérzékeny detektor segítségével rögzítjük az ún. szórás képet, melyből aztán szórás görbét készítünk, melynek alakját a vizsgált minta szerkezete szabja meg. A Bragg-féle diffrakció módszerének kidolgozásáért W.L.Bragg és W.H. Bragg fizikusok Nobel-díjat is kaptak. Ennek lényege, hogyha a minta kristályos szerkezetű, akkor ezen a szórás képen csúcsok láthatóak. Mintáinkat töményítettük, hogy mérhetőek legyenek. Túl híg minta nem produkál elég nagy szórás jelet: a szórás intenzitás jó közelítéssel egyenesen arányos a röntgennyaláb által bevilágított mintatér fogatban levő részecskék (doxorubicinos vezikulák) számával, vagyis a koncentrációval.

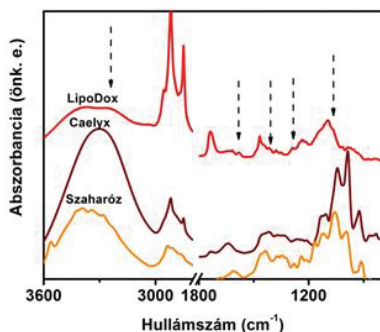


8. ábra A három minta SAXS görbéje.

Azt tapasztaltuk, hogy a LipoDox és a gyári Caelyx készítmény szórási görbéjének lefutása lényegében megegyezik (8. ábra). Az apró eltérések oka, egyrészt az, hogy a Caelyx oldószere nem PBS, mint a mintáinkban, hanem szukróz (szacharóz) tartalmú puffer. Így a háttérkivonás (üres PBS oldat szórasi képének levonása a készítmény szórasi képéből) nem is teljesen megfelelő. Másrészt a mintánk töményebb: intenzitásban magasabban van, mint a Caelyx mintáé.

Az infravörös (IR) spektroszkópiai vizsgálat során a mintánk elektromágneses sugárással lép kölcsönhatásba. Ez utóbbi a molekuláris rezgést gerjeszti, ahol a rezgési frekvencia a funkciócsoportokra jellemző érték. Tehát a módszer a molekuláris szerkezet feltérképezéséhez, a molekula kémiai környezetének megismeréséhez nyújt segítséget. Mindhárom mintát vizsgáltuk ezzel a módszerrel is.

Először lehűtöttük a detektort folyékony nitrogénnel, mert csak azon a hőmérsékleten viselkedik félvezetőként. Majd megmértük a levegő hátteret. Ezután felcseppentettük és rászárítottuk a töltetlen liposzómát a gyémánt mérőfejre, felvettük az színképét, majd sorban a többi mintáét is.



9. ábra Saját és gyári liposzómás doxorubicin-készítmény infravörös spektrumai és a szacharóz színképe. A nyilak mutatják a doxorubicin rezgési sávjait.

Az általunk előállított és a gyári készítmény színképe eltér egymástól (9. ábra), mert a gyári készítmény színképét jelentősen befolyásolja a szacharóz tartalom és az a tény, hogy a doxorubicin/ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ arány különböző volt az általunk készített és a gyári készítmény esetén. Valószínűleg jelentős kölcsönhatások is fellépnek a szacharóz és a lipid között, mert egyszerű kivonással nem lehet visszakapni az általunk készített liposzómás rendszer rezgési sávjait.

Összegzés

Vizsgálati eredményeink mutatják, hogy sikeresen állítottunk elő liposzómás gyógyszerhordozó készítményt, amely bizonyos tulajdonságaiban hasonlít a Caelyx nevű gyári készítményhez. A tábor során nemcsak a liposzómák előállítását, majd azokba a hatóanyag betöltését tanultuk meg, hanem különböző műszereket, analitikai módszereket is megismertünk. Emellett a kutatói élet nélkülözhetetlen velejáróival, mint az irodalmazással, mosogatással, jegyzőkönyvírással, a kapott eredmények kiértékelésével és azok előadás formájában történő bemutatásával is foglalkoztunk.

Nagyon jó érzés volt, hogy azt, amit esetleg csak könyvekben és újságcikkekben olvastam, lehetőségem nyílt kipróbálni. Nemcsak a feladat, munka, hanem annak célja is megfogott. Az egyes munkafolyamatok utáni megbeszélések, más laborban dolgozó társaimmal való eszmecsere erősítették bennem ezt az érzést. A tábor valójában nemcsak egy hetet, egy beszámoló írást jelentett, hanem kialakította bennem azt a vágyat, hogy hosszú távon foglalkozzam a tudománnyal. Nagyon kedves és kiváló embereket ismertem itt meg, remélem, hogy az itt kötött barátságok egy életre szólnak majd.

Ezúton is szeretném kifejezni köszönetemet az MTA Természettudományi Kutatóközpontnak, valamint Prof. Bóta Attilának, a Biológiai Nanokémia Kutatócsoport vezetőjének, hogy fogadott laboratóriumában. Témavezetőimnek, Nagyné Naszályi Líviának és Szigyártó Imola Csillának köszönöm, hogy lépésről lépésre bevezettek a kutatás élményébe, köszönöm kedvességüket, türelmüket, felkészültségüket. Köszönöm Varga Zoltánnak a liposzómák készítéséhez nyújtott segítségét, Wacha Andrásnak, Mihály Juditnak, Kiss Teréznek és Gyurkó Istvánnak az analízisekben nyújtott segítséget, Lendvayné Györik Gabriellának, hogy megszervezte a kutatótábort és csoporttársaimnak, Nánási Dalmának és Kiss Orsolyának, hogy együtt dolgoztunk. Egyben mindazt a tudást is köszönöm, amit megszerezhettem.

Feszültség nélkül mindennap - avagy a magnézium szerepe idegsejtjeink működésében

Bobor Péter

Táncsics Mihály Gimnázium, Orosháza

Ember Orsolya

Verseghy Ferenc Gimnázium, Szolnok

Nagy Ferenc István

Bonyhádi Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Bonyhád



Bevezető

Ki ne hallott volna már olyan híradást, ami a magnézium szervezetünkben kifejtett előnyös hatásait tárgyalja? A szervezetünkben kb. 23-25 gramm magnézium lelhető fel, ennek 60 %-a a csontokban, 39 %-a sejtjeinken belül található, 1 %-a pedig szabadon kering testünkben. A magnézium valóban fontos számunkra. Hiánya károsan befolyásolja az izom és szív működésünket, hozzájárul a rossz közérzethez, akár depressziót vagy migrént is előidézhet.

Idegrendszerünkben

Idegrendszerünk két fő részből áll, a központi- és a környéki idegrendszerből. A központi idegrendszer az agyat és a gerincvelőt foglalja magában, a környéki idegrendszer az agyidegekből, a gerincvelői idegekből és az idegekhez tartozó idegdúcokból áll. Két fő sejtípust különböztetünk meg, az idegsejtet és a gliasejtet. Az idegsejteket tekinthetjük az agy funkcionális egységének, míg a gliasejtet az idegsejtet körül elhelyezkedve többek között az idegsejt által kibocsátott anyagokat veszik fel, illetve adják le a sejtek közötti térbe. Két idegsejt kapcsolódását szinapszisnak nevezzük. Az idegsejt nyugalmi membránpotenciálja -70 mV körüli érték, ami a pozitív és negatív töltésű ionok eltérő sejten belüli és kívüli koncentrációjából adódik. Az idegsejt ingerlékeny sejt, elektromos vagy kémiai inger hatására membránpotenciáljának megváltoztatásával reagál. Ha az idegsejtet ért inger nagysága meghalad egy küszöbértéket, akciós potenciál keletkezik, amely az agy és ezáltal szervezetünk működésének alapja. Az akciós potenciál keletkezését nevezik tüzelésnek is. Serkentő ingerületátvivő anyagok hatására különböző ioncsatornák nyílnak meg az idegsejt felületén, amelyeken keresztül pozitív töltésű

ionok áramlanak a sejtbe, és végső soron akciós potenciált eredményeznek. Ilyenkor az idegsejt membránpotenciálja a $+20$ mV-ot is elérheti. Az akciós potenciál hatására az ún. szinaptikus hólyagok a szinaptikus résbe ürítik tartalmukat (pl. a serkentő ingerületátvivő anyagokat), amelyek a másik idegsejt receptoraihoz kötődve ugyancsak megnyitnak ioncsatornákat, ezáltal befolyásolják annak a sejtnek a membránpotenciálját is. A patkány agyának csak egy kis részét, az úgynevezett hippocampusát vizsgáltuk. A hippocampus nevét a csikóhalról kapta (1. ábra). Az agy ezen részének elengedhetetlen szerepe van az események memorizálásában. Szerzte a világon sokan

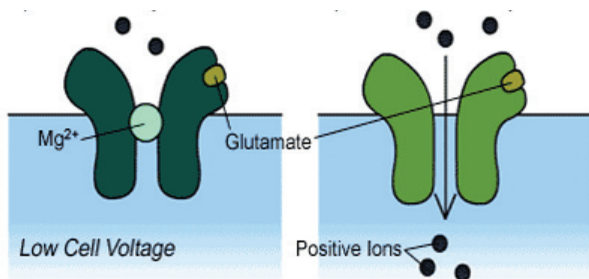


1. ábra Az emberi hippocampus és a névadója, a csikóhal képe

kutatják, mert elváltozásai súlyos betegségekhez vezetnek. Például a hippocampus csökkent működése szorongásos rendellenességet, túlzott aktivitása akár epileptikus rohamokat is okozhat.

Magnézium az idegrendszerünkben

A magnéziumnak kiemelt fontossága van az idegi működésünkben. Mindenképp meg kell említeni az NMDA receptorokat, hiszen ezek magnézium nélkül nem láthatnák el a feladatukat. Az NMDA



2. ábra Az N-metil-D-aszpartát (NMDA) receptor szerkezete (kép az NMDA receptorokról)

elnevezés az N-metil-D-aszpartát névből származik (2. ábra). Maga a receptor egy ioncsatorna, amely az egyik fő serkentő ingerületátvivő anyag, a glutaminsav hatására nyílik meg, és enged a sejtbe pozitív töltésű ionokat, amelyek hatására az idegsejtek aktiválódnak, és akár akciós potenciált is generálnak. A receptor többféle szabályzó kötőhellyel rendelkezik, külső részénél, a nyílásban egy magnéziumion foglal helyet, amely csak egy meghatározott feszültségkülöbség felett engedi megnyílni az ioncsatornát. Jelen ismereteink szerint ez az egyik alapja a memória kialakulásának. Viszont ha nincs jelen a magnéziumion, akkor az ioncsatorna már sokkal alacsonyabb feszültségénél kinyílik. Ezáltal túlzottan aktívvá válik az adott idegsejt, ami akár epileptikus körülményeket, vagy más, idegsejt-károsodással járó betegséget is, pl. Parkinson-kórt is előidézhethet.

Kutatásunk célja

Kutatásunk során arra kerestük a választ, hogy hogyan változik meg a sejtek aktivitása, ha csök-



3. ábra A vibratóm munka közben

kentjük a magnézium koncentrációját a sejtek közötti (extracelluláris) folyadékban. Fiziológias körülmények között a Mg-ionok koncentrációja $1,81 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, ezt megközelítőleg nullára csökkentettük.

Előkészületek

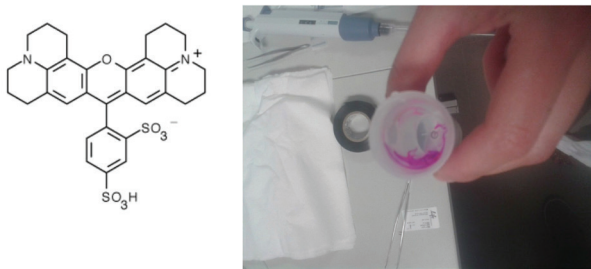
A kutatáshoz két fő dologra volt szükség: agyra és agyfolyadékra. Az előbbihez néhány patkány gondolkodó szervét vettük segítségül, az utóbbi likvort mi készítettük (3. ábra). Az általunk igénybe vett patkányok 13-14 naposak voltak. Először eltávolítottuk az agyat. Gyorsan kellett dolgozni, mert az agy károsodhat, ha hosszú ideig nem megfelelő az oxigén- és a tápanyagellátás. Ezután a patkányanyagot vibratómmal 400 μm vastagságú szeletek-



4. ábra Mesterséges agyfolyadékot készítünk

re vágtuk (4. ábra). A 400 μm vastagságú agyszelet elég vastag ahhoz, hogy funkcionális hálózatot alkosson, azaz az agyban lévő jelentősebb kapcsolatok még megmaradjanak, ugyanakkor elég vékony ahhoz, hogy a létfontosságú oxigén bejusson a közepébe. Ha az agyszeletet beletesszük az általunk elkészített mesterséges agyfolyadékba, amibe folyamatosan oxigént vezetünk, akkor az oxigén „átjárja” a szeletet.

Két fajta oldatot készítettünk. Az első, az úgynevezett „fiziológias” mesterséges agyfolyadék megfelel a patkány agyfolyadékának. Összetétele a következő: $7,5388 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$, $1,8016 \text{ g/dm}^3 \text{ glükóz}$, $0,2167 \text{ g/dm}^3 \text{ MgSO}_4$, $0,2352 \text{ g/dm}^3 \text{ CaCl}_2$, $0,2237 \text{ g/dm}^3 \text{ KCl}$, $1,7642 \text{ g/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$. A második oldat



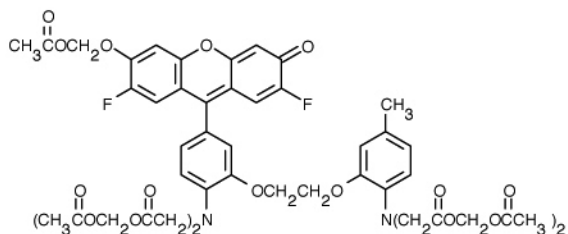
5. ábra A Szulforodamin 101 képlete és oldódása mesterséges agyfolyadékban

megegyezett az elsővel, kivéve, hogy nem adtunk hozzá magnézium só, illetve megemeltük a K^+ koncentrációját ($0,3278 \text{ g/dm}^3$).

Vizsgálati módszereink I.

Az 1. vizsgálat során az idegsejtek aktivitását elektrofiziológiai mérés, a gliasejtek aktivitását pedig konfokális képalkotó eljárással követtük nyomon. Az idegsejtek aktivitását egy, az idegsejtek közé (a piramisrétegbe) szűrt ezüst-ezüstklorid elektróddal követtük nyomon. Az elektród körül levő idegsejtek együttes aktivitását „mezőpotenciálnak” nevezzük.

A gliasejtekben nem jön létre akciós potenciál, ezen sejtek aktiválódását a sejten belüli Ca^{2+} koncentráció emelkedésével jellemezhetjük. Az agyszeleteket fluoreszcens festékanyagok segítségével festettük meg. A Fluo-4-AM (5. ábra) Ca^{2+} -érzékeny festék, a gliasejtjelölő festék SR101-szulforodamin 101 (6. ábra). A fluoreszcens festékeket az adott festékre jellemző hullámhosszú fénnyel gerjesztettük, majd a kilépő fénynyalábot detektáltuk, és vizsgáltuk konfokális mikroszkóppal. A konfokális mikroszkóp a minta adott fókuszsíkjáról képes felvételt készíteni megsokszorozva ezzel a felvett kép felbontását. Esetünkben zöld (Fluo-4) illetve piros színnel (SR101) jelentek meg a számítógéppel alkotott képen (7. ábra).

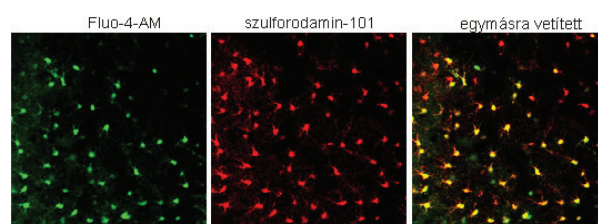


6. ábra A Fluo-4-AM képlete

Az agyszeleteket a mikroszkóp alá helyezve láthatjuk, hogy körülöttük megindult a „fiziológiás” mesterséges agyfolyadék keringetése. Ilyen körülmé-

nyek között végeztük el azt a kontrollvizsgálatot, ami a sejtek normál működését modellezi. A 8. ábra alsó részén a „mezőpotenciál” regisztrátum található, ami az idegsejtek aktivitását mutatja. Az ábra felső részén láthatjuk a Fluo-4-AM festék fluoreszcenciájának változását, ami a gliasejtek aktivitását jellemzi. Kontroll körülmények között szemmel láthatóan az elektrofiziológiai regisztrátumban nem történt változás; a fluoreszcens festék intenzitása sem módosult, tehát nem nőtt meg a gliasejtekben a Ca^{2+} koncentráció.

Ezzel szemben a közel 0 g/dm^3 Mg-ion koncentrációjú, enyhén emelt KCl [$0,3278 \text{ g/dm}^3$] tartalmú



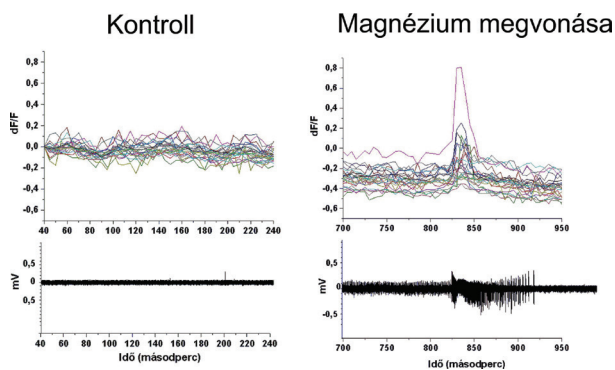
7. ábra A Ca^{2+} -érzékeny Fluo-4-AM és a gliasejtjelölő szulforodamin-101 festékekkel festett agyszelet. A két kép egymásra történő vetítése során megjelenő sárga szín jelzi a két festék ún. kolokalizációját, vagyis azok a sejtek, amikben a Ca^{2+} koncentrációjának változását vizsgáltuk, valóban gliasejtek voltak

mesterséges agyfolyadék jelenlétében már látható a változás mind az idegsejtek, mind a gliasejtek aktivitásában (8. ábra jobb oldala): az elektrofiziológiai regisztrátumon epileptikus rohamszerű esemény jelent meg, míg a festék fluoreszcenciájának intenzitása megnőtt, vagyis megnőtt a gliasejtkeben a Ca^{2+} koncentrációja, tehát aktiválódtak a gliasejtek is. A roham lefolyásáról számítógéppel látványos kisfilm készült, melyen láthattuk, hogy a megfestett sejtek felvillannak a roham során.

Vizsgálati módszereink II.

A második vizsgálatot egy másik agyszeleten végeztük. Ez a szelet a hippokampusznak a koponya tetejéhez közelebbi részéből származik. A hippokampusz ezen része kevésbé hajlamos rohamokra, ezért azt feszültséggel ingereltük.

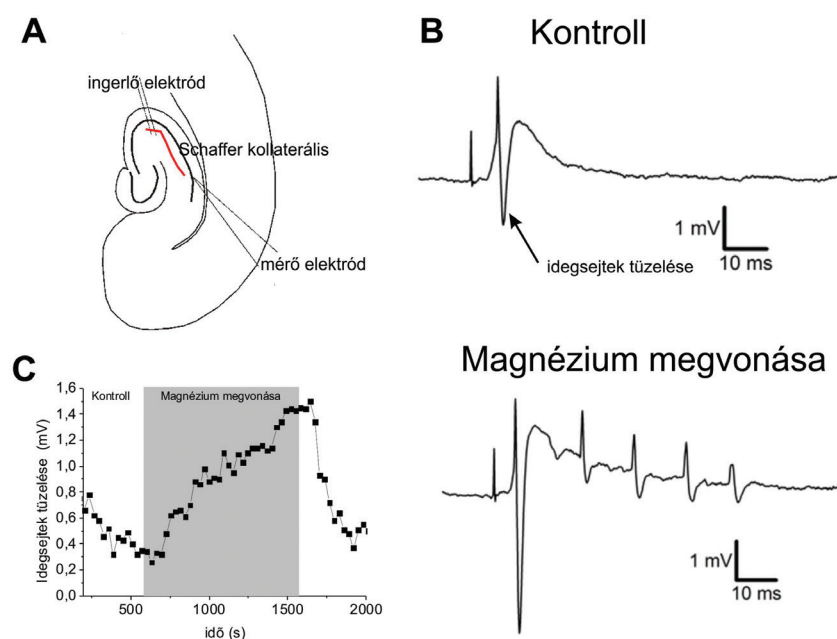
Vizsgálatunk során az agyszeletbe egy ingerlő elektródot (bipoláris volfrám elektród; bipoláris, mert a két pólus két külön drótszálon van) és egy mérőelektródot szűrtünk, és 30 másodpercenként 40 V feszültséggel ($0,2 \text{ ms}$ széles négyszögjellel) ingereltük a vizsgált, úgynevezett Schaffer kollaterális idegpályát (9. ábra A része). Az idegpálya a



8. ábra Az idegsejtek aktivitásának elektrofiziológiai regisztrátuma (alsó rész) és a Ca^{2+} - érzékeny fluoreszcens festék, a Fluo-4-AM fluoreszcenciájának változása (felső rész), ami a gliasejtek aktivitását reprezentálja kontroll körülmények között (bal oldal) és közel 0 mM Mg^{2+} és [5mM] KCl tartalmú mesterséges agyfolyadék jelenlétében (jobb oldal)

nevét Schaffer Károly magyar neurológusról kapta. A feszültség által kiváltott választ ezüst-ezüstklorid mérőelektroddal mértük az idegsejtek sejttestjeinek közelében (a piramis rétegben).

A vizsgálat során mértük a sejtek együttes tüzelésének mértékét, és azt grafikonon ábráztuk. Az ábrán megfigyelhető, hogy amíg az agyszeletet normál magnéziumtartalmú agyfolyadék vette



9. ábra A rész: A hippokampusz agyszelet sematikus ábrája. Rajta láthatók az ingerlő és a mérő elektród helye. A piros vonal mutatja a Schaffer kollaterálisok, az ingerelt idegpálya helyét. B rész: Az idegi sejtek válasza a feszültség ingerre kontroll körülmények között és magnézium megvonásának hatására. Nyíl jelzi a jel azon részét ami az idegsejtek együttes tüzelését mutatja. C rész Az idegsejtek tüzelésének változása kontroll és magnéziumhiányos körülmények között.

körül, a sejtek tüzelésének mértéke kisintenzitású és egyenletes volt. A magnéziumhiány fellépése esetén viszont a tüzelés mértéke folyamatosan növekedett mindaddig, amíg újra visszaállítottuk a normál magnéziumkoncentrációt (9. ábra B és C része).

A mérések során láthatóvá vált, hogy az azonos mértékű feszültséginger nagyobb amplitúdójú választ eredményezett magnéziumhiányos környezetben (9. ábra B és C része). A magnéziumhiány a sejtek aktivitását jelentős mértékben megnövelte.

Összefoglalás

Vizsgálatainkban arra kerestük a választ, hogy hogyan befolyásolja a sejtek aktivitását az extracelluláris folyadék magnéziumkoncentrációjának csökkentése. Tapasztalataink azt mutatják, hogy a sejtek aktivitása magnéziumhiányos környezetben jelentősen megnőtt, azonos mértékű inger nagyobb mértékű választ váltott ki. A sejtek epilepsziás rohamszerű működést mutattak.

A magyarázat erre az, hogy mivel a magnézium iont elvontuk a mesterséges agyfolyadékból, aktiválódott az NMDA receptor. Ennek következtében kisebb inger is megnövekedett sejtaktivitást és a rohamszerű eseményeket eredményezhet.

Összességében elmondhatjuk, magnézium hiánya valóban igen jelentős hatással van idegsejtjeink működésére, ezért ezt az állapotot érdemes elkerülni. Érdemes odafigyelni a megfelelő magnézium bevitelre, viszont a jóból is megárhathat a sok.

Köszönetnyilvánítás

Mindhárman nagyszerűen éreztük magunkat a kutatótáborban, és ha tehetnénk, jövőre is visszamennénk. Mindenekelőtt szeretnénk megköszönni a témavezetőinknek, Kékesi Orsolyának és Pál Ildikónak, továbbá Kutiné Fekete Erzsébetnek, Ioja Enikőnek és Szabó Zsoltinak a segítségüket. Köszönjük Héja Lászlónak és Kardos Julianának, hogy lehetővé tették, hogy részt vegyünk a laborban folyó kutatásokban, Lendvayné Győrik Gabriellának pedig a kutatótábor megszervezését.

Nanotechnológia

Kérdezz! Felelek

Barna Antónia

Leövey Klára Gimnázium, Budapest



A nanotechnológia napjainkban

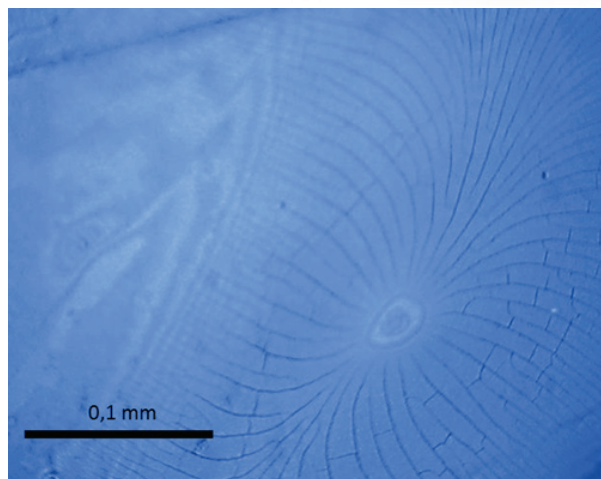
A „nano” egy görög eredetű szó, melynek jelentése törpe. A mértékegységek rendszerében a nanométer az 1 milliméter 1 milliommodrésze, tehát 10^{-9} méter. Vagyis az atomok és molekulák világában kell gondolkodnunk.

Nanotechnológiai szó kapcsán rendre a forradalmi szó kerül előtérbe, hiszen számos ponton teljesen új lehetőséget kínál a mindennapi életben. Alkalmazási területei végtelennek tűnnek, az orvostudománytól kezdve az elektronikán át a nyomdaiparig szinte az összes iparág fejlődésében szerepet játszhatnak. Sokszor vissza is élnek a kifejezés „bűvösségével”, és olyan termékekre akasztják rá a nano jelzőt, ami nagyon távol áll tőle.

A nanotechnológia története az 50-es évekre nyúlik vissza. 1959-ben Richard P. Feynman Nobel-díjas tudós megjósolta, hogy egy napon a tudomány segítségével képesek leszünk egy enciklopédia tartalmát egyetlen tűhegyre felírni. A 80-as években az IBM kutatói 35 xenon atomot helyeztek el egy -270 °C fokra hűtött felületre úgy, hogy az atomok az IBM betűit formálták meg.

Láthatóak-e a nanométerek?

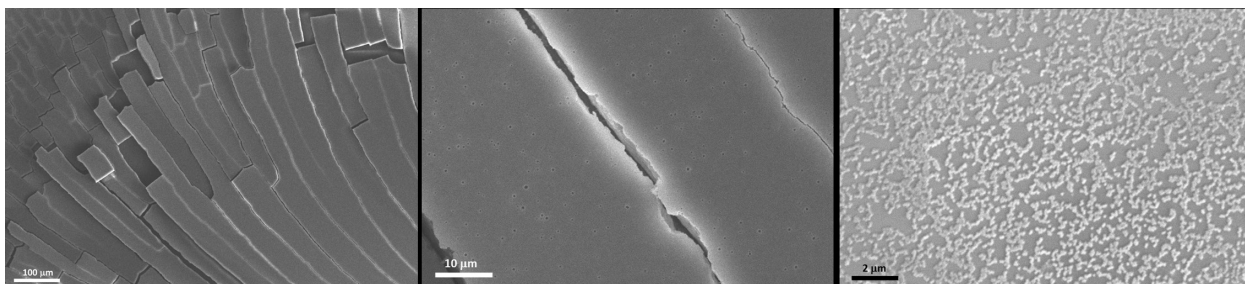
A kutatással töltött hetem során, öt különböző működési elven alapuló mikroszkóppal ismerkedtünk meg MTA TTK AKI Funkcionális Határfelületek csoportjában. Az optikai vagy fénymikroszkóp esetében a mintán áthaladó/ visszaverődő fénysugarakat egy optikai rendszer felnagyítja, ezáltal nyerjük a képet. A fénymikroszkóp felbontása az



1. ábra Szilikaréteg fénymikroszkóp alatt

a legkisebb távolság, amikor még 2 pontot meg tudunk különböztetni. Elméletileg ennek az alsó határa 200 nm. Az elektronmikroszkóp (SEM - pásztázó elektronmikroszkóp) esetében az elektronnaláb a vizsgálati területet pontról pontra tapogatja le. A pásztázó alagútmikroszkóp (STM) a minta és a tű közötti alagútáram mérésével alkotja meg a képet. Az atomi erőmikroszkóppal (AFM) történő mérés során a képpalkotás a felületet pásztázó tű és a felület atomjai között fellépő erő mérésén alapul.

A fénymikroszkóppal, atomi erőmikroszkóppal illetve a pásztázó alagútmikroszkóppal mi végeztük el a méréseket, az elektronmikroszkóp esetében egy kutató segítette a munkánkat. A mérések során meggyőződhattünk az egyes mikroszkópok alkalmazásának előnyeiről és korlátairól.



2. ábra SEM felvételek a kialakított szilika-rétegről

SiO₂ rétegek vizsgálata

Első feladatunk a SiO₂ réteg vizsgálata volt. A minta-előkészítés során etanollal tisztított (ultrahangos rázatás) üveglapra és frissen hasított csillámfelületre felcseppentettük a szilika (SiO₂) nanorészecskék szuszpenzióját. A fénymikroszkópon a szilika beszáradt rétegét tanulmányozva pálmafaszerű alakzatokat figyeltünk meg (1. ábra). Elektronmikroszkóp segítségével részletes képet kaptunk a felületi struktúrákról: láthattuk a „pálmaleveleken” belül a láncszerű aggregátumokat (2. ábra).

Az atomi erőmikroszkóp feltárta a szilika nanorészecskéket (3. ábra). A 3-as ábrán feltüntettük a keresztmetszeti elemzést és a részecskeméret szerinti eloszlást bemutató hisztogramot is. A képelemzés alapján a szilika gömbök átlagos átmérője 116±18 nm volt.

Molekulák vizsgálata szilárd - folyadék határfelületen pásztázó alagútmikroszkóppal

Kísérleteink során sztearinsav molekulákat vizsgáltunk pásztázó alagútmikroszkóppal. Az előkészítési fázisban ragasztószalag segítségével friss felületet alakítottunk ki egy grafitlemezen. Ezt követően analitikai mérleggel kimértünk 50 mg sztearinsav-

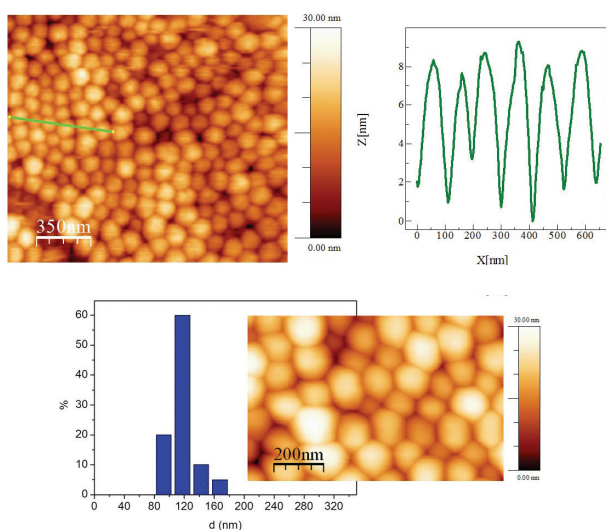
vat, illetve mikropipetta segítségével 50 μl fenil-oktánt. Majd a két anyagból túltelített oldatot készítettünk. A sztearinsav oldatot felcseppentettük a grafitlemez felületére, a szilárd - folyékony határfelületen jól vizsgálhatóak a molekulák a fenil-oktán oldószert használva.

Ezt követte a tű vágása. 250 μm átmérőjű wolfram szálból lemetszettünk egy darabot úgy, hogy annak hegyén csupán egyetlenegy atom helyezkedjen el. Ezután elvégeztük az STM vizsgálatot. Mint a 4. ábrán látható, a grafit felületen sztearinsav domének figyelhetők meg, és az is, hogy a vizsgált molekulák hossza (méréseink alapján) 2,1 nm volt.

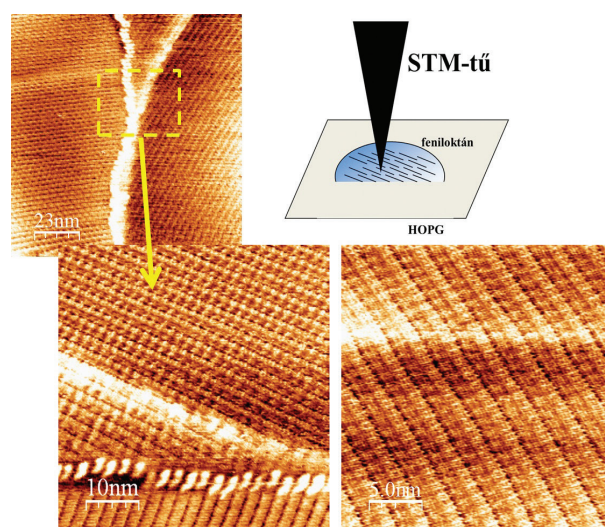
Nanobevonatok készítése levendulából

A kísérletek utolsó részében megvizsgáltuk, hogy természetes anyagokból (levendula, orbáncfű) előállított rendszerek esetében mennyire alkalmazható az AFM.

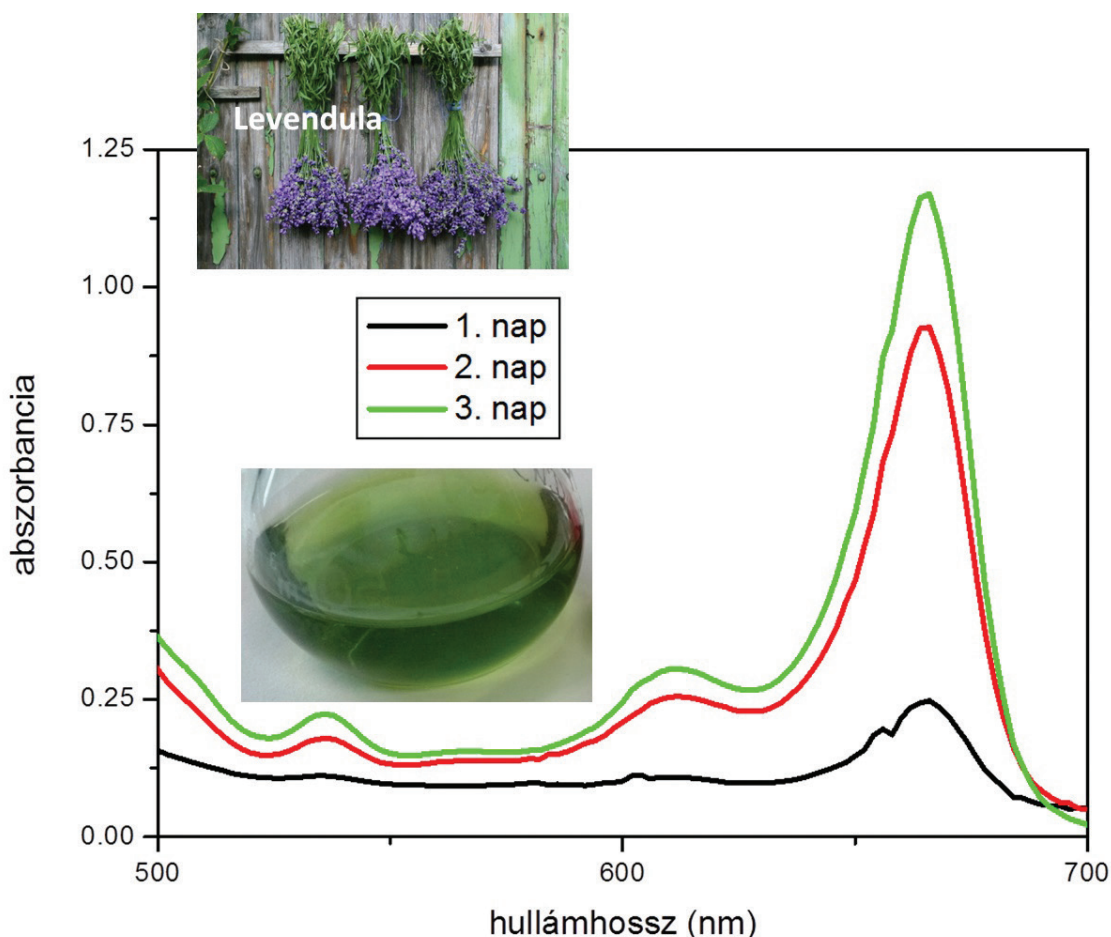
A levendulának (komponensei terpénszármazékok) sok pozitív hatása van az emberi szervezetre: antibakteriális, gyulladáscsökkentő, nyugtató, immunerősítő, illetve a sebek gyógyulását segíti elő. A levendulából etanolos kivonatot készítettünk. Naponta megmértük az etanolos kivonatok ab-



3. ábra Szilika-rétegek AFM vizsgálata



4. ábra Sztearinsav molekuláinak vizsgálata



5. ábra *Levendula kivonat abszorbanciájának időbeli változása*

szorbanciáját egy UV-Látható spektrofotométerrel, ezzel párhuzamosan atomi erő mikroszkóppal vizsgáltuk a hordozón kialakított bioreteget. Az 5. ábrán a levendula zöld színű etanolos oldata és a három egymást követő napon mért fényelnyelésének grafikonja látható. A kioldási idő előrehaladtával a csúcsok növekedését figyelhetjük meg, ami a hatóanyag egyre nagyobb mértékű kioldódásának köszönhető.

A 6. ábrán az üveghordozra 20 µl oldat felcseppentésével kialakított bioreteg AFM felvételét tüntetjük fel. A kialakult inhomogén réteg vastagsága több száz nm.

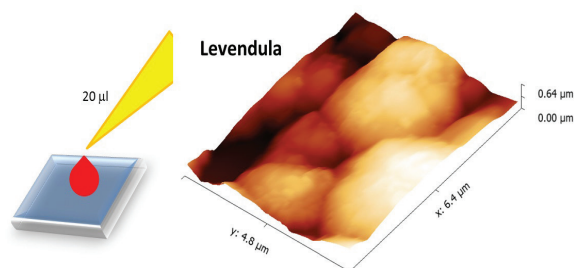
Összefoglalás

A tábor során egy olyan világba pillanthattunk be, amit eddig elképzelni sem tudtunk. Iskolai szinten még nem volt alkalmunk összetettebb műszerekkel méréseket végezni és egy adott témában jobban elmélyedni.

Az MTA TTK-ban eltöltött egy hét alatt, témavezetőink segítségével betekintést nyertünk a nanométerek világába, különböző mikroszkópokkal

dolgozhattunk. Természetes anyagokat vizsgáltunk molekuláris szinten, illetve nyomon követtük fényelnyelésük időbeli változását. Lehetőségünk nyílt egy nanotudományos, virtuális hálózat működésének megismerésére is.

Köszönöm témavezetőinknek, Dr. Paszternák Andrásnak és Pávai Máriának, hogy láthatóvá tették számunkra a nanoanyagokat, kutatótársamnak, Höhn Dávidnak az együttműködést, Dr. Szabó Lászlónak az elektronmikroszkópiai mérést és Nagyné Dr. Naszályi Líviának a szilika részecskéket.



6. ábra *Bioreteg AFM-felvétele*

Hidrogén előállítása metanol fotokatalitikus reformálásával

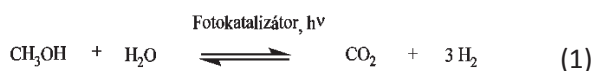


Nagy Kristóf Márk
Vörösmarty Mihály Gimnázium, Érd

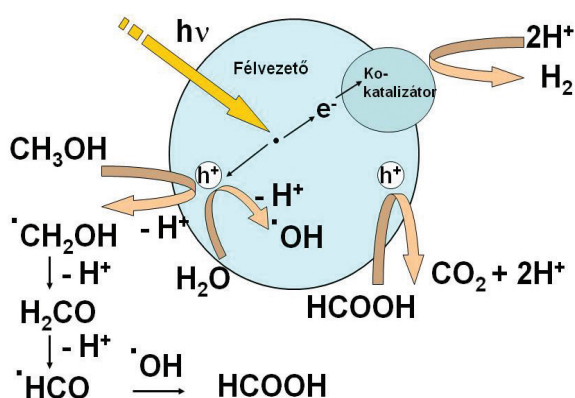
Bevezetés

Napjainkban a folyamatosan növekvő energiaigény kielégítésére egyre inkább előtérbe kerülnek a megújuló energiaforrások. Ezek azonban nem minden esetben állnak rendelkezésre a fogyasztás ütemében, ezért szükséges a megtermelt energiát tárolni. A hidrogén, mint kémiai energiahordozó alkalmas lehet erre a célra.

A hidrogén előállításának egyik lehetséges módja a metanol fotokatalitikus reformálása. Ezt, a fény hatására végbemenő folyamatot az alábbi bruttó reakcióegyenlet írja le (1).



Egy mól metanolból három mól hidrogéngáz és egy mól szén-dioxid képződik. Ha a metanol biomasszából származik, a bruttó szén-dioxid kibocsátás nem növekszik. A reakcióhoz alkalmazható fotokatalizátor általában egy félvezetőből és az erre felvitt ko-katalizátorból áll. A fény gerjeszti a félvezető vegyérték sávbán lévő elektronjait, melyek ezáltal a vezető sávba jutnak. Az átlépés-



1. ábra A metanol fotokatalitikus reformálása

hez szükséges energia nagyságát (így a gerjesztő fény hullámhosszát) a félvezető tiltott sávja határozza meg. A besugárzás hatására létrejön a töltéshordozó szétkülönülés, fotoelektron-lyuk pár keletkezik. A töltéshordozók a félvezető felületére vándorolnak és ott oxidációs és redukációs folyamatokba lépnek a reagensekkel. Ha a töltéshordozók vándorlásuk közben rekombinálnak, akkor csökken a hatásfok. Amennyiben fém típusú ko-katalizátor is jelen van a rendszerben, az a keletkezett elektronokat maga felé irányítja és így csökken a rekombináció esélye, nő a fotokatalitikus reakció aktivitása. A metanol fotokatalitikus reakciójának sematikus képe az 1. ábrán látható.

A reakció stabil intermedierek, formaldehid és hangyasav képződése közben zajlik [1]. A metanol a lyukkal reagálva protonokat ad le, fokozatosan oxidálódik. Hasonlóan, a víztől is leválik egy proton, így keletkezik a hangyasav kialakulásához szükséges $\cdot\text{OH}$ gyök. A képződött protonok a ko-katalizátor felületén veszik fel az elektronokat, miközben hidrogénné redukálódnak. A ko-katalizátor szerepe tehát kettős, egyrészt irányítja az elektronokat, ezáltal csökkenti a töltésrekombinációt, emellett katalitikusan aktív helyet biztosít a hidrogénfejlődéshez. Szokásosan használt ko-katalizátorok a platina, palládium, ródium, arany, illetve a nikkel-, ruténium- és palládium-oxidok. Az oxid típusú ko-katalizátorok a lyukak irányítására képesek.

Munkánk célja volt a katalizátorok előállítása, valamint a ko-katalizátorok hatásának a megismerése.

A kísérleti munka menete

Katalizátor előállítás

Munkánk során két fotokatalizátor családot vizsgáltunk: (i) TiO_2 alapú minták, (ii) GaN alapú

minták. Ezeket a félvezetőket Pt ko-katalizátor felvitelével módosítottuk. Néhány titán-dioxid alapú minta ónt is tartalmazott. A módosítatlan és a módosított TiO_2 mintákat $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ -ből szol-gél módszerrel állították elő korábban a Megújuló Energia Csoportban és megállapították, hogy az Sn ón-oxid formájában a felületen helyezkedik el [2]. A TiO_2 -ra és SnO_x - TiO_2 -ra $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ oldatával történő impregnálással vittük fel platínát, amit 400°C -on történő hidrogénezéssel fémes állapotúvá redukáltunk. A TiO_2 a fény látható tartományának szélén és UV fényben nyel el energiát. A másik vizsgált katalizátor rendszer a gallium-nitrid – cink-oxid szilárd oldat (GaN-ZnO) és az erre felvitt platina és platina-oxid volt. A szilárd oldat két vagy több komponensből létrehozott, közös rácsszerkezetű anyag. Míg a gallium-nitrid csak az UV tartományban és a látható tartomány



2. ábra Nitridálás kemencében

szélén nyel el energiát, addig a szilárd oldat a látható fénynek nagyobb intervallumán nyel el. A szilárd oldatunkat két, egymástól kissé eltérő recept alapján készítettük el. (1): Kimértünk 2 gramm gallium(III)-oxidot és 0,25 gramm cink-oxidot, ezekből vizes zagyot készítettünk, majd megszáritottuk. Ezt 800°C -on 10 órán át nitridáltuk, vagyis szabályozott körülmények között, fülke alatt, csőkemencében (2. ábra) ammóniával reagáltattuk [3]. Így egy narancssárga anyagot kaptunk (3. ábra).

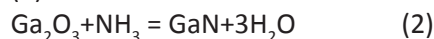
(2) A GaN-ZnO előállításánál megismételtünk egy irodalmi példát is [4]. Egy-egy grammot mértünk ki a gallium(III)-oxidból és a cink-oxidból. Ezekből mechanikai úton (mozsárban őrölve) keveréket készítettünk (4. ábra). Majd ezt a keveréket szintén csőkemencében, fülke alatt, 850°C -on, 15 órán keresztül nitridáltuk. Így világos sárga



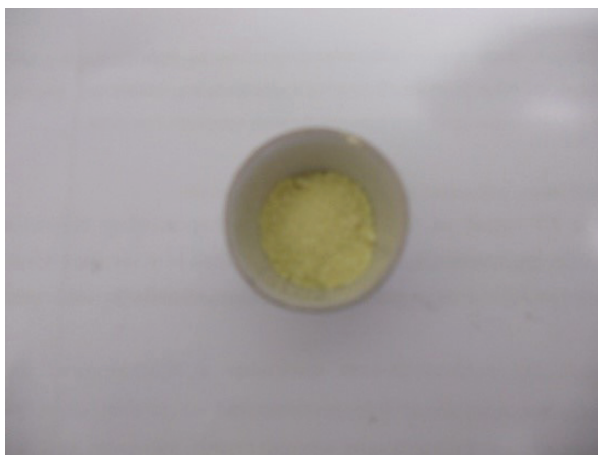
3. ábra Az 1. recept alapján kapott termék

szilárd oldatot kaptunk (5. ábra).

Amikor csak a gallium(III)-oxid reagál az ammóniával, szürkésfehér nitrid keletkezik a víz mellett (2).



4. ábra Mechanikai keverék készítése



5. ábra A 2. recept alapján kapott termék

Cink jelenlétében pedig a $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ általános képlettel leírható, sárga színű szilárd oldat keletkezett, amelyben a ZnO egységek beépülnek a GaN kristályszerkezetébe.

A GaN alapú rendszerekre három különböző módszerrel vittünk fel Pt ko-katalizátort (1 t%). (A): H_2PtCl_6 platina prekursorból, etilén-glikolból és nátrium-borohidridből álló redukáló eleggyel „*in situ*” kolloidképzéssel platinát választottunk le a szilárd oldat felületére (6. ábra).

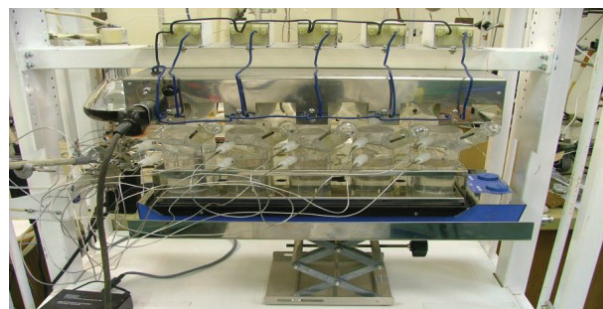
(B): Egy másik mintát $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ vizes oldatával úgynevezett „száraz impregnálással” impregnáltunk (7. ábra), ami azt jelenti, hogy a felületre felvinni kívánt só tannyi vízben oldottuk fel, amit a hordozó fel tud venni és ezt egyenesen a hordozóra csepegtettük. Ezután egy éjszakán át 90°C -on szárítottuk, majd 400°C hőmérsékleten egy órán keresztül hidrogénnel való redukálással platina



6. ábra Platina leválasztása „*in situ*” kolloidképzéssel



7. ábra Platinafelvitel „száraz impregnálással”



8. ábra A 10 csatornás fotokatalitikus berendezés fényképe

nanoszemcséket hoztunk létre a katalizátorunkon. (C): Az előző módon impregnált GaN-ZnO szilárd oldatot 300°C -on egy órán át kalcináltuk. A katalizátor felületén kialakított platina képződmény tehát többféle oxidációs állapottal rendelkezett.

A fotokatalitikus reakció vizsgálata

A vizsgálatok célja az volt, hogy a hidrogén fejlődés mértéke alapján összehasonlítsuk az előállított katalizátorokat. Méréseinket egy tíz csatornás reaktorban végeztük el (8. ábra). Ezzel a berendezéssel tíz minta párhuzamos vizsgálatát tudtuk végrehajtani. A berendezésben kvarc edényekben helyezkedtek el a metanolos oldatba rakott katalizátorok. Ehhez hat százalékos alkohol oldatot készítettünk. Az edényekben mágneses kevertetőt alkalmaztunk, hogy ne ülepedjenek le a katalizátorok, mert úgy a fény nem tud eljutni az összes mintánkhoz. A reaktorrendszerhez alkalmazott lámpák UV-A (365nm) és látható komponensekből álló fényt sugároztak. A reakcióhőmérséklet $35\text{--}40^\circ\text{C}$ volt, a rendszer hűtéséhez ventilátort használtunk. A reaktorrendszeren folyamatosan nitrogén gáz áramlott át. Az átáramló gázból időről időre mintát vettünk, amit gázkromatográfiásan elemeztünk (GC). A kromatográfiás eljárások célja többkomponensű gáz, gőz vagy folyadékelegyek összetevőinek elválasztása [5]. Az elválasztás a komponensek két fázis közötti ismételt megoszlásán alapul. Az elválasztásban résztvevő fázisok közül az egyik mozgásban van (mobil vagy mozgófázis), a másik fázis helyhez kötött (álló vagy stacioner fázis). A gázkromatográfiában a mozgó fázis mindig gáz, az állófázis pedig lehet szilárd (gáz-szilárd adszorpciós kromatográfia) vagy folyadék (gáz-folyadék megoszlási kromatográfia) is. Esetünkben ez utóbbi állt fenn. Az oszlopról eluálódó komponensek által a detektorban keltett jel intenzitását az idő függvényében ábrázolva kapjuk a kromatogramot. A gázkromatográf detektora hővezetőképességük alapján jelezte az egyes gázo-



9. ábra Egycsatornás belső megvilágítású fotokatalitikus reaktor

kat (TCD), a képződő hidrogént és szén-dioxidot. A mennyiségi meghatározáshoz argont használtunk belső sztenderdként, ami negatív csúcsot adott. Az egyes gázok megjelenése a következő sorrendben történt: hidrogén, argon, CO_2 , metanol gőz. A Kutató Tábor után az általunk előállított GaN-ZnO alapú katalizátorok aktivitását témavezetőink egy másik reaktortal is megmérték, melynek a lámpája a reaktortestbe nyúlik, ezért nagyobb felületen éri a fény a fotokatalitikus reaktort (9 ábra). A lámpa ebben az esetben is UV és látható sugárzást bocsátott ki. Szintén hat százalékos oldattal, 35°C -on történt a mérés, $0,5\text{--}300\text{ mg}$ katalizátorral, 370 cm^3 -es reaktortérfogattal, öt órán keresztül.

Eredmények és értékelésük

A TiO_2 alapú katalizátorokon tapasztalt gázfejlődést az 1. táblázat mutatja be

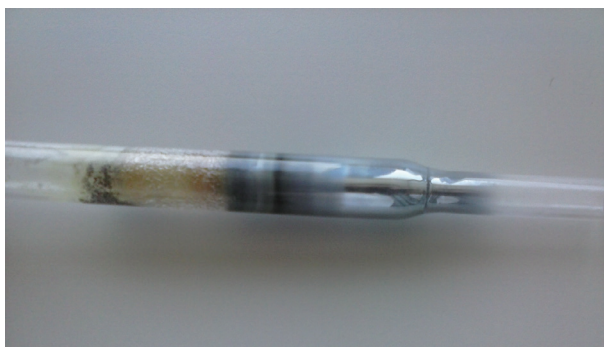
A TiO_2 esetében a Pt ko-katalizátor nagyságrendekkel megnövelte a H_2 fejlődésének mértékét. Az adatokból azt is megfigyelhetjük, hogy a TiO_2 pusztán ón-oxid jelenlétében csekély H_2 fejlődést ad, de Pt-val és SnO_x -dal már igen magas értéket mérünk. Ebben a reakcióban a Pt ko-katalizátor a meghatározó. Az ón-oxid ugyan tovább növeli a hidrogén fejlődést, de önmagában nem elegendő. Az ón-oxid hatása az lehet, hogy a félvezető felületén segítik a víz és a metanol adszorpcióját.

A 10 csatornás reaktorban a látható fényt is elnyelő GaN-ZnO sem Pt ko-katalizátor jelenlétében, sem anélkül nem mutatott mérhető eredményt. Pt ko-katalizátor esetén láthattunk némi hidrogén fejlődést, de ez a mennyiség a program mérési (integrálási) határa alatt volt ($0,1\text{ ml}/(\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{óra})$). Ezek a katalizátorok sokkal kevésbé aktívak, mint a TiO_2 alapú rendszerek. A Kutató Tábor után témavezetőink egy belső megvilágítású, sokkal hatékonyabb geometriai elrendezésű fotokatalitikus reaktorban is vizsgálták az általunk a 2. recepttel előállított mintát. A különböző módon felvitt ko-katalizátorok esetén a következő hidrogénfejlődéseket kapták 5 óra reakcióidő után: A- $0,85\text{ ml}/(\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{óra})$, B- $0,91\text{ ml}/(\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{óra})$, C- $1,29\text{ ml}/(\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{óra})$. Ko-katalizátor nélkül ebben a reaktorban sem lehetett hidrogénfejlődést tapasztalni. További vizsgálatokat kíván, miért a kalcinálással kialakított ko-katalizátor adta a legjobb eredményt.

Annak, hogy a GaN-ZnO alapú rendszerek sokkal kevésbé aktív katalizátorok, több oka is van. Az egyik, hogy a szilárd oldat maga sem olyan aktív, mint a TiO_2 , ahogyan ez az irodalom alapján látszik [3]. A másik ok, hogy a katalizátor előállítás sem volt tökéletes. A következő problémák léphetek fel: kevés volt a cink mennyisége, a nitrid egy része amorf maradt, sok a Ga_2O_3 maradék illetve a ma-

1. Táblázat A TiO_2 alapú fotokatalizátorok viselkedése a 10 csatornás reaktorban

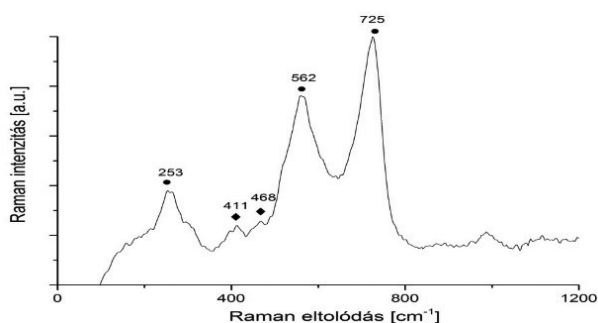
Minta	Ko-katalizátor		H_2 fejlődés, ml/ (óra \cdot g _{kat})
	Sn, %	Pt, %	
TiO_2	-	-	nincs
$\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$	2,5	-	<0,1
Pt- TiO_2	-	0,5	21
Pt- $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$	2,5	0,5	27



10. ábra Cink tükör a nitridáláshoz használt reaktor falán

gas hőfokon történő nitridálás során kedvezőtlenül változott meg a félvezető felülete, így nőtt a rekombinációs helyek száma. Alapvető probléma az, hogy minél magasabb a hőmérséklet és hosszabb a nitridálási reakció ideje, annál több cink távozik (fémmé redukálódik, szublimál, majd kiválik a kvarccső falára) (10. ábra). Viszont minél kisebb a nitridálási hőfok, és rövidebb a folyamat ideje, annál kisebb lesz a nitridáltság foka és nagyobb az amorf nitrid mennyisége.

A kutatótábor után témavezetőink anyagszerkezeti vizsgálatokkal (EDX-energia diszperz röntgen analízis, ami a tömbi fázisról ad információt; XPS-röntgen fotoelektron spektroszkópia, ami a felület összetételéről és oxidációs állapotáról ad felvilágosítást) megmérték a cink és a gallium arányát a 2.



11. ábra A GaN-ZnO minta (1) Raman-spektroszkópiás vizsgálata

recept szerint előállított GaN-ZnO szilárd oldatban. Ezek az eredmények:

Ga₂O₃-ZnO mechanikai keverék (bemérés):
Zn/Ga=1,15

nitridálás után (850°C, 15 h)

- EDX Zn/Ga=0,08

- XPS Zn/Ga=0,03

Ebből is szembetűnik, hogy valóban sok cink eltávozott a keverékből.

Az 1. recepttel előállított GaN-ZnO szilárd oldat

Raman spektroszkópiás vizsgálata megmutatta, hogy a nitridálás nem volt tökéletes, a kiindulási Ga₂O₃ egy része megmaradt a mintában.

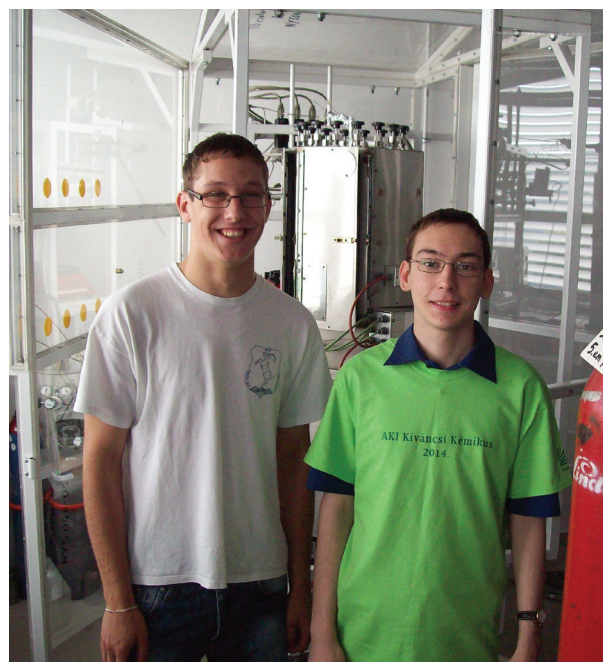
Összefoglalás

A reakció elvégzése és a fejlődő hidrogén gázromatográfiával való detektálása alapján megállapítottuk, hogy a kutatóhét során előállított fotokatalizátorok aktívnak mondhatók. A platina ko-katalizátor felvitele a félvezető felületére szükséges feltétele a megfelelő hidrogéntermelésnek. Összességében a kutatótábor nagyon sikeres volt, csoporttársammal, Petrás Árminnal sok élményben volt részünk, és rengeteg tapasztalatot szereztünk.

Köszönjük témavezetőinknek, Tálás Emíliának, Vass Ádámnak, Szíjjártó Gábornak és a 308. Csoport minden munkatársának a segítségét.

Hivatkozások:

1. W.C. Lin, W.D. Yang, I.L. Haung, T.S. Wu, Z.J. Chung, *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 2192
2. Majrik K., Tálás E., Pászti Z., Sajó I., Mihály J., Korecz L., Drotán E., Tompos A., *Appl. Catal. A: General*, 466, 169-178 (2013)
3. Vass Á, et al, I. Innovation in science: Doctoral student conference 2014 (Szeged), pp. 72-73
4. K. Maeda, K. Domen *Chem. Mater.* 2010, 22, 612-623
5. ELTE Elválasztástechnikai Kutatási-Oktatási Laboratórium (EKOL), www.ekol.chem.elte.hu/gclab



12. ábra A fotokatalízis „művelői”

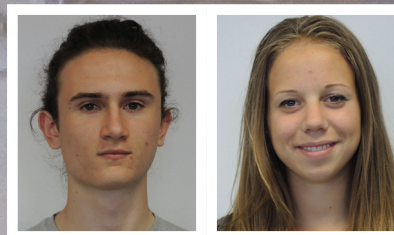
Biokarbonsavak átalakítása hasznos vegyi anyagokká

Szalóki Laura

Lehel Vezér Gimnázium, Jászberény

Várda Ernák Ferenc

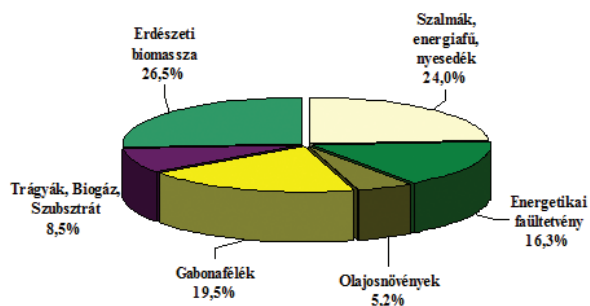
Ciszterci Rend Nagy Lajos Gimnázium, Pécs



A Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontja jóvoltából lehetőségünk nyílt az „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábor keretében egy héten keresztül a biokarbonsavak hasznos vegyi anyaggá alakításával foglalkozni.

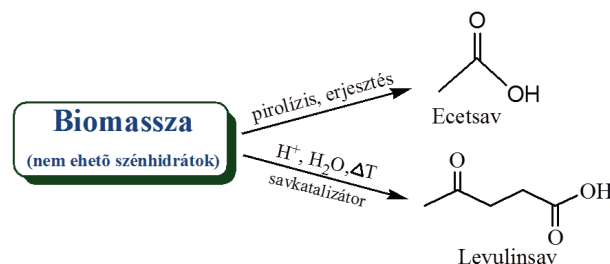
Bevezetés

Fontos olyan új motorhajtó és vegyipari alapanyagok után kutatni, amelyek részben kiváltják a fosszilis nyersanyagokat (például: kőolaj, földgáz), mert az ásványi készletek mennyisége drasztikusan csökken, áruk növekedik, és felhasználásuk során a környezetre gyakorolt káros hatásai globális problémát jelentenek a XXI. században. A biogazdaság legfontosabb célja, hogy a fosszilis eredetű anyagokat megújuló, biológiai anyagokra cseréljék. A növényi eredetű biomassa megújuló szénforrás, fő összetevője a lignocellulóz. A lignocellulóz alapú biomassa emberi fogyasztásra, takarmányozásra alkalmatlan nyersanyagokból áll, mint például szalma, energiacsipa, nyesedék és erdészeti hulladékok. Magyarországon a rendelkezésre álló mezőgazdasági eredetű biomassa több mint 50%-át alkotják az előbbi hulladékok (1. ábra). A mezőgazdasági hulladékokból előállított



1. ábra A magyarországi mezőgazdasági eredetű, energetikai célú biomassa összetétele.

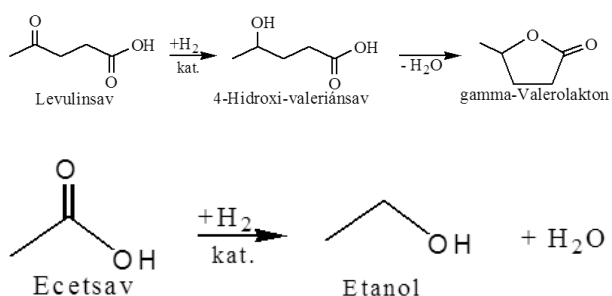
motorhajtóanyagokat (pl. bioetanol) ún. második generációs motorhajtóanyagoknak nevezzük. A biokarbonsavak közül a levulinsav és az ecetsav hidrokonzverziójával foglalkoztunk. Az ecetsavat a biomassa pirolízise során keletkező bioolajból, illetve a biomassa erjesztésekor nyerhetjük. Levulinsav előállítása (későbbiekben LA) a növényi biomassából kinyert lignocellulóz (cellulóz, illetve hemicellulóz) savas hidrolízisével történik (2. ábra). Különböző nyersanyagokból más-más hozammal lehet LA-t előállítani. A legnagyobb, ilyen



2. ábra Biokarbonsavak előállítása biomassából

típusú üzem Olaszországban található, ahol több mint 50%-os hozammal állítanak elő LA-t kénsav jelenlétében.

A LA-t leggyakrabban nemesfém tartalmú katalizátor jelenlétében redukálják, melyből 4-hidroxi-valeriánsav lesz, amiből vízkilépéssel γ -valerolakton (későbbiekben GVL) keletkezik (3. ábra). A GVL kellemes illatú, természetben előforduló, öt szénatomos gyűrűs észter, mely sokféleképpen felhasználható, például: bioüzemanyagként vagy étel-adalékanyagként. A GVL-nél elterjedtebb adalékanyag az etanol, melyet ecetsavból szintén katalizátor (gyakori kétfémes katalizátorok: platina, arany) jelenlétében állítanak elő redukálással (3. ábra). Mi az ecetsav etanolá



3. ábra A levulinsav és az ecetsav hidrokonzverziója

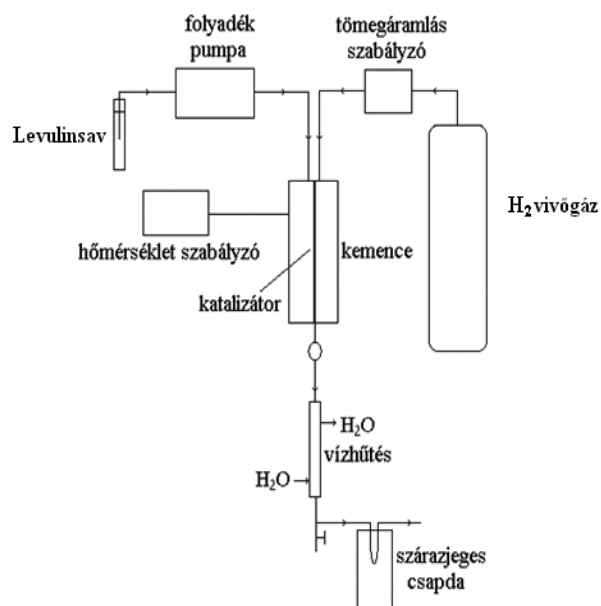
alakításához nemesfémeket nem tartalmazó katalizátort használtunk. A tábori munkánkban a következőkben leírt munkafolyamatokat végeztük el és berendezéseket ismertük meg.

Kísérleti rész

A kísérleteinkhez SiO_2 hordozós egyfémű Co- (Co/SiO_2), és Ni-tartalmú katalizátorokat (Ni/SiO_2) alkalmaztunk. A katalizátorok fémtartalma 9% volt, hordozóként $200 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű, Cabosil M5 márkanévű SiO_2 -ot használtunk.

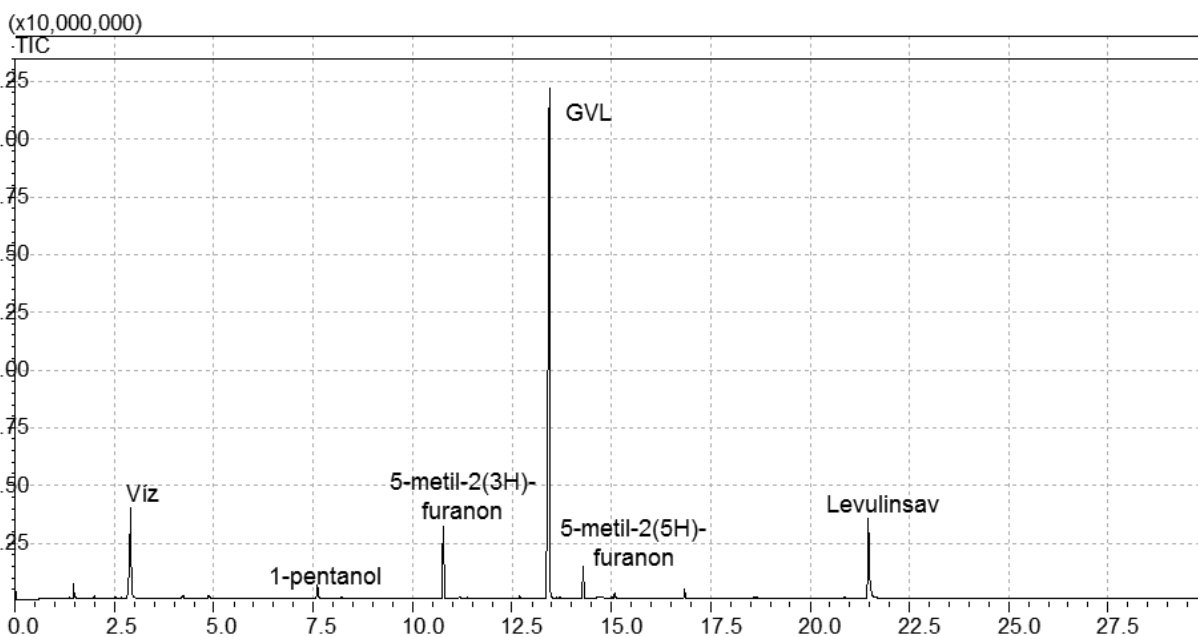
A Co/SiO_2 katalizátor előállítás

A katalizátor készítésekor először a SiO_2 hordozót 500°C -on levegőben hőkezeltük 3 órán át, majd 150°C -on exsikkátorba helyeztük. Ezután $2,224 \text{ g}$ kobalt(II)-nitrátot (prekursor) feloldottuk 10 cm^3 desztillált vízben. Az oldatot gondosan összekevertük 5 g hordozóval. A rózsaszínű szuszpenziót



4. ábra Heterogén katalitikus rendszer

120°C -on beszárítottuk, majd 450°C -on levegőn hőkezeltük, miközben a Co(II) -nitrát kobalt-oxidá (Co_3O_4) alakult. A katalizátor a hőkezelés alatt az oxidképződés miatt megfeketedett. A por formájú katalizátorból hidraulikus prés segítségével tablettákat készítettünk, majd felaprítottuk, szitáltuk, és a $0,31\text{-}0,67 \text{ mm}$ szemcseméretű frakcióból $1,00 \text{ g}$ -ot betöltöttük a 10 mm átmérőjű reaktorba.



5. ábra A LA $9\%\text{Co}/\text{SiO}_2$ katalizátoron végzett redukálásakor képződő termék kromatogramja (200°C , $1 \text{ g}_{\text{kat.}}/(g_{\text{LA}} \cdot \text{h})$ téridő, 1 bar , $50 \text{ ml}/\text{min} \text{ H}_2$).

A kísérlet megkezdése előtt a Co-oxidot fémes állapotig redukáltuk 450°C-on hidrogén-áramban 1 órán át.

A nagynyomású, heterogén katalitikus berendezés Katalitikus vizsgálatainkat nagynyomású, átáramlásos készülékben végeztük (4. ábra). A berendezés legfontosabb része a szilárd katalizátort tartalmazó reaktor. A reaktor egy hőmérséklet szabályozóval ellátott kemencében helyezkedik el. Folyadékpumpával adagoltuk a reaktánsokat (levulinsav, illetve ecetsav; betáplálási sebesség = 1 ml/h), tömegáramlás-szabályozóval pedig a hidrogén gázt (50 cm³/perc). A keletkezett termékeket (hidrogénnel) vizes hűtő segítségével kondenzáltattuk, illetve a LA-val végzett méréseknél a gázterméket még átvezettük egy acetonos-szárazjeges csapdán (-68°C) is.

A kapott termékéből óránként vettünk mintát, és GC-MS készülékkel analizáltuk. Az elúciós idő és a tömegspektrométer által meghatározott molekulatömeg ismeretében egy adatbázis segítségével meghatározható a minta minőségi, a görbe alatti területből pedig a mennyiségi összetétele.

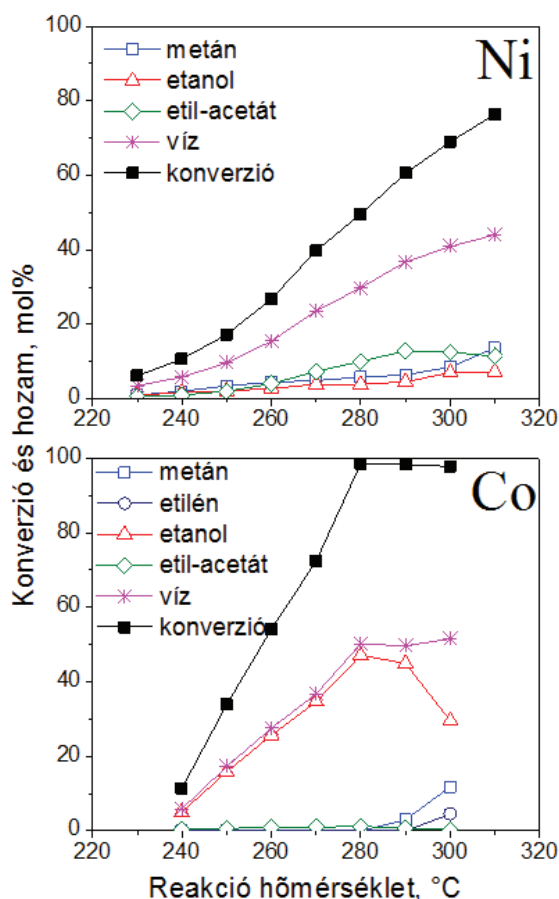
Eredmények

Levulinsav hidrokonzverziója

Az első minta, melyet 200°C-on, 1 bar hidrogén atmoszférában, $1g_{kat.}/(g_{LA} \cdot h)$ téridőnél (a katalizátor és a rajta egy óra alatt áthaladó reaktáns tömegaránya) állítottunk elő, igen nagy mennyiségben tartalmazta a kívánt végterméket, a GVL-t. Melléktermékek csak nyomokban voltak jelen, többnyire furán-származékok, illetve a kiindulási anyag, a levulinsav (5. ábra). A következő minták azonban egyre rosszabb hatásfokról adtak tanúbizonyságot, végül GVL épp csak nyomokban volt jelen, tehát időben csökkent a katalizátor aktivitása. Azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet, illetve a nyomás emelésével a katalizátor fáradása elkerülhető.

Ecetsav hidrokonzverziója

Az ecetsav hidrogénnel történő redukációjához régebben is előszeretettel alkalmaztak nikkel-katalizátorokat (Sabatier-Senderens). Ezek azonban (főleg magas hőmérsékleten) igen gyakran bontják a szén-szén kötést (hidrogenolízis), így ipari termelésre nem alkalmasak. Ezzel szemben a kobalt még magasabb hőmérsékleten sem szakítja szét a szénláncot. Ennek vizsgálatát 9% Ni/SiO₂ és



6. ábra Az ecetsav heterogén katalitikus redukálása 9%Ni/SiO₂ és 9%Co/SiO₂ katalizátorokon ($1g_{kat.}/(g_{ecetsav} \cdot h)$ téridő, 21 bar, 50 ml/min H₂).

9% Co/SiO₂ végeztük 21 bar nyomáson, hidrogén atmoszférában, különböző hőmérsékleteken. Az eredményekből jól látszik, hogy a nikkel-katalizátoron már 250°C-on képződik metán, azaz hidrogenolízis játszódik le, és kevés etanol képződik. Ezzel szemben a kobalt tartalmú katalizátoron a vizsgált hőmérséklet tartományban magas az etanol hozam (6. ábra).

Összességében elmondhatjuk, hogy sikeresen állítottunk elő egyfémes, nemesfémet nem tartalmazó szilárd katalizátorral levulinsavból GVL-t, illetve ecetsavból etanolt.

Köszönettel tartozunk a lehetőségért a Magyar Tudományos Akadémiának, valamint köszönjük a rengeteg segítséget és türelmet témavezetőinknek, Novodárszki Gyulának és Harnos Szabolcsnak.

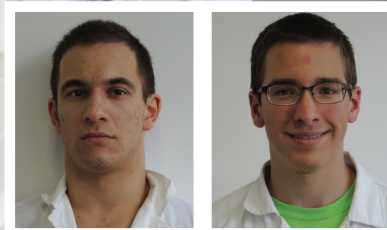
Óriásmolekulák – A széleskörű lehetőségek világa

Perényi Domonkos

Berzsenyi Dániel Gimnázium, Budapest

Szigetvári Barnabás

Ipari Szakközépiskola és Gimnázium, Veszprém



Bevezetés

A polimerek (vagy óriásmolekulák, makromolekulák) sok területen hasznosíthatók. Monomerekből (kis molekulákból) kovalens kötással jönnek létre. A polimerek nagy előnye, hogy gyártásuk során tulajdonságaik széleskörűen változtathatók, ezért rendkívül sok helyen használunk polimerből készült anyagokat, például textiliparban, építőiparban, orvosi alkalmazásban, sőt még az élelmiszeriparban is.

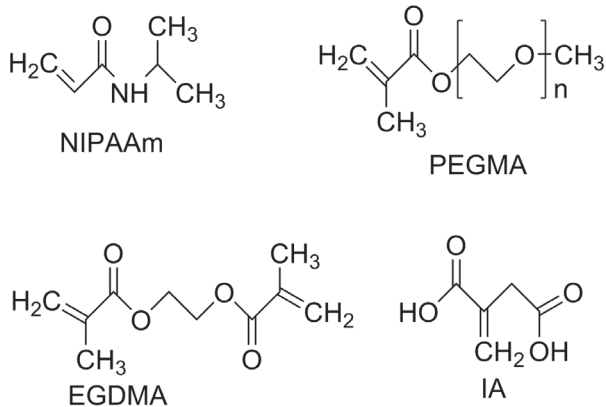
A kutatótábor során betekintést nyerhettünk ezen anyagok előállításába és analitikai módszerekkel történő vizsgálatába.

Kísérleti rész

A polimereket térbeli felépítésük szerint több csoportra oszthatjuk. Léteznek lineáris, fésűs, csillag, elágazásos és térhálós szerkezetű anyagok is. Munkánk során a polimertípusok közül lineáris és térhálós anyagokat készítettünk. Mindegyikhez szükség volt iniciátorra (olyan vegyület, ami elindítja a polimerizációt), monomerekre és oldószerre. Iniciátorként azo-bisz-izobutironitrilt (AIBN)



2. ábra Lineáris polimerek előállítása



1. ábra Az általunk felhasznált anyagok képlete

használtunk. A monomerek (1. ábra), amelyekből az óriásmolekulák létrejöttek: poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát (PEGMA), itakonsav (IA), izopropil-akrilamid (NIPAAm), etilén-glikoldimetakrilát (EGDMA).

Első lépésben a PEGMA-ból és a NIPAAm-ból lineáris homopolimert hoztunk létre, majd a PEGMA-t itakonsavval együtt is polimerizáltuk. Oldószerként abszolút etanolt használtunk. Az itakonsavat és a NIPAAm-ot (szilárd) előzetes tisztítás nélkül analitikai mérleggel mértük be, a PEGMA-t (folyékony) alumínium-oxidon engedték át, hogy megtisztít-

suk a polimerizációt esetleg gátló szennyezőktől, majd fecskendővel mértük be. Az oldatot mintatartóban, szeptummal lezárva inert gáztérben egy éjszakán át hagytuk polimerizálódni (2. ábra). A keletkezett anyagok nyúlós állagúak voltak, vízben és szerves oldószerekben jól oldódtak.

Az előzetesen vákuumdesztillációval tisztított EG-DMA-ból és a szilárd itakonsavból térhálós makromolekulát is létrehoztunk, a lineáris polimerhez



3. ábra A molekulatömeg-eloszlás meghatározására használt GPC készülék

hasonló körülmények között. Ez az EGDMA bifunkcionalitása miatt valósult meg, ugyanis a molekulában lévő két kettős kötés két különböző láncba is be tud épülni összekapcsolva a két láncot, ami sokszor lejátszódva háromdimenziós térbeli szerkezet kialakulásához vezet. A keletkezett gélekből szárítás után térhálókat kaptunk. Ezek porózus szerkezetű szilárd anyagok, amik nem oldódtak sem vízben, sem más oldószerben, ellenben különböző pH-jú pufferoldatokban megduzzadtak. Legnagyobb mértékben - a keletkező negatív töltések közötti taszítás miatt - lúgos közegben duzzadtak.

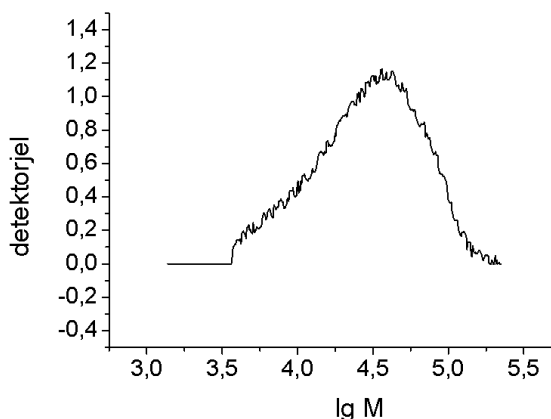
Az elkészített anyagok vizsgálata

A korábban előállított lineáris polimereket gélpermeációs kromatográfiával (GPC) vizsgáltuk. A módszer a következőképpen működik: A korábban feloldott minták az injektoron keresztül jutnak egy porózus oszlopra, amely méret (molekulatömeg) szerint szétválasztja a polimer láncokat. Ezután az anyag a detektorba jut, ahol mennyiségarányos jelet kapunk, melyből az adott jelhez tartozó, molekulatömegtől függő áthaladási idő ismeretében meghatározható a polimerek molekulatömeg-eloszlása. GPC segítségével a makromolekulákat hossz szerint szétválasztottuk, majd ennek alapján átlagos

moláris tömeget határoztunk meg (3. ábra).

A 4. ábrán látható az egyik létrehozott lineáris polimer molekulatömeg-eloszlása. A detektorjelet ábrázoltuk a molekulatömeg logaritmusának függvényében. A számátlag molekulatömeg ebben az esetben kb. 20300 g/mol-nak adódott.

A PNIPAAm és a PEGMA polimereknek van egy



4. ábra A NIPAAm polimerizálásával létrejött polimer molekulatömeg-eloszlása

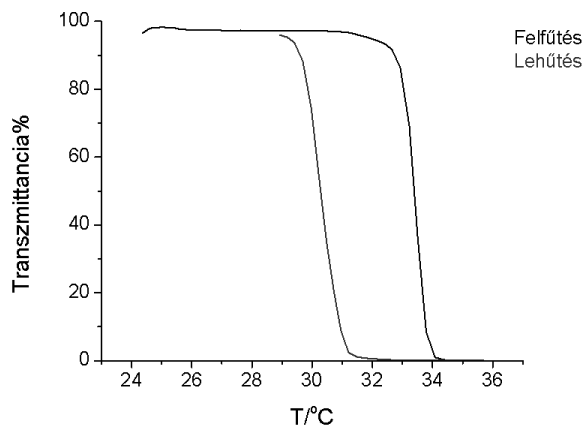
különleges tulajdonsága, a polimerek csak bizonyos csoportjára jellemző hőmérsékletérzékeny oldhatósági viselkedés, amelyet UV-látható spektrofotométerrel (5. ábra) vizsgáltunk. A polime-



5. ábra Az UV-látható spektroszkóp, mellyel a polimerek vizes oldatának átlátszóságát vizsgáltuk

reknek ez a csoportja („intelligens polimerek”) a hőmérséklet növelésére, adott hőmérsékleten nagymértékben megváltoztatja az oldhatóságát és optikai tulajdonságait (opálosodási hőmérséklet). Ez a folyamat gyors, reverzibilis, nagymértékű és nem lineáris.

A 6. ábrán láthatóak az UV-látható spektroszkóppal



6. ábra A lineáris PNIPAAm polimer oldat fényáteresztő képessége a hőmérséklet függvényében

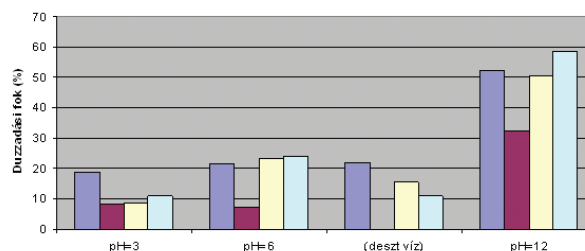
mért adatok. Látható, hogy felfűtés és lehűtés hatására beopálosodnak, illetve kitisztulnak az oldatok, ez mutatja a folyamat reverzibilitását (7. ábra).

Az elkészített térhálós anyagok nem oldódnak, hanem duzzadnak vízben és egyéb oldószerekben, ezért részletesebben is megvizsgáltuk ezen tulajdonságukat. A beépített itakonsav azt sejteti, hogy különböző pH-jú pufferoldatokban különböző lesz a térhálók duzzadása. A 8. ábrán ezt a jelenséget mutatjuk be. A sárga és lila oszlopok mutatják a 10% itakonsav-tartalmú polimerek duzzadásfokát. Kevesebb keresztkötő (EGDMA) tartalom esetében a lila oszlopot, míg több keresztkötőnél a sárgát kaptuk. A rózsaszín és a zöld oszlopok 25% itakonsav-tartalomhoz tartoznak. A zöld oszlopok

esetében kevés, míg a rózsaszín esetében sok keresztkötőt használtunk. Látható, hogy a keresztkötő mennyiségének növelésével csökken a duzzadási fok, magasabb itakonsav-tartalom miatt pedig főleg lúgos pH-n értünk el nagy duzzadási fokokat.

Összefoglalás

Összefoglalva a tapasztalatainkat elmondhatjuk, hogy megtanultuk a polimerek készítésének egyik módját, megismerkedtünk néhány



8. ábra Az elkészített térhálók duzzadási tulajdonságai

tulajdonságukkal, illetve lehetőségünk nyílt kétféle (a polimerkémiaiában gyakran használt) analitikai módszert megismerni.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük témavezetőinknek, Osváth Zsófiának és Szabó Ákosnak a labormunkában és a dolgozat elkészítésében nyújtott segítséget. Szeretnénk köszönetünket kifejezni az MTA TTK-nak, a tábor szervezőinek, különös tekintettel Lendvayné Győri Gabriellának.



7. ábra Lineáris polimer oldat (középen), lehűtve (balra) és felmelegítve (jobbra)

Rétegszilikát polimer nanokompozitok előállítás és jellemzése



Csorba Benjámín

Egri Szilágyi Erzsébet Gimnázium és Kollégium

Bevezető

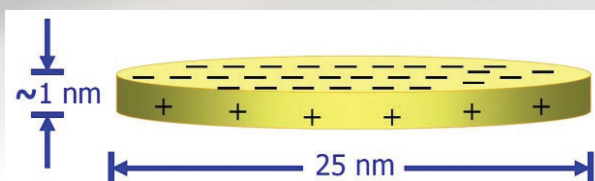
A hatodik „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótáborban a kutatásokat a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont és a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem közös Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumában végeztem. A címe alapján a téma kissé bonyolultnak tűnik, de a beszámolómból ki fog derülni, hogy egyáltalán nem az.

A kutatás váza, célkitűzés

Célunk az volt, hogy olyan poli(metil-metakrilát) (PMMA) nanokompozitokat állítsunk elő, melyek mechanikai tulajdonságai, mint például a modulusa (adott nyúláshoz tartozó terhelés), a szakítószilárdsága nagyobb legyen, mint a PMMA-é önmagában. A kutatás során töltőanyagként Laponite-ot használtunk, ami egy szintetikus rétegszilikát. Az előállítást követően a kompozitok mechanikai és egyéb tulajdonságait vizsgáltuk.

Elméleti háttér

Mit is jelent a nanokompozit? A kompozit vagy társított rendszer olyan anyagi rendszer, ami poli-

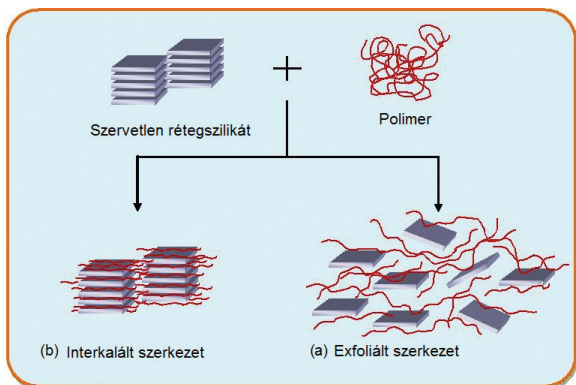


1. ábra

merből és töltőanyagból épül fel. A nanokompozit olyan kompozit, melyben a töltőanyagnak legalább az egyik dimenziója a nanométeres mérettartományba esik.

A rétegszilikát nanokompozitok, például az általunk használt Laponite-polimer rendszer esetében a töltőanyag egy dimenziója esik ebbe a tartományba, a többi mérete ennél sokkal nagyobb (1. ábra). Mivel a laponite alaki tényezője, azaz az anyag legnagyobb és legkisebb méretének hányadosa igen nagy, ezért arra számítottunk, hogy a töltőanyagunk hatására javulni fognak a PMMA mechanikai tulajdonságai. A nanokompozitok szerkezete kétféle lehet (2. ábra): interkalált szerkezet esetén a szabályosan elhelyezkedő lemezek közé egy-egy polimerlánc ékelődik be, míg exfoliált szerkezet esetén a rétegszilikát lemezei rendezetlenül, egyedi lemezekként vannak jelen.

A mechanikai tulajdonságok ugrásszerű javulása az utóbbi szerkezet kialakulása esetén várható. A kiindulási anyagként rendelkezésünkre álló Laponite egymásra rétegzett lemezekből áll, melyeket el kell választani egymástól. Ez azonban nem egyszerű feladat, mivel a szerves rétegszilikát lemezeknek nagy a felületi feszültsége, közöttük nagy a kohéziós erő. Amennyiben a rétegszilikátot felületkezeljük, azzal csökkentjük a szilikát felületi feszültségét és a lemezek közötti kohéziós erőt, így növelni tudjuk a lemezek közötti távolságot.



2. ábra



3. ábra

A töltőanyag elkészítése

A Laponite-ot, ami vízben egyedi lemezekké választható szét, 6 órán át vízben kevertetve diszpergáltuk. Ezt követően hozzáadtuk a felületkezelő szert, a hexadecil-trimetil-ammónium-kloridot, majd még egy órán át kevertettük a szuszpenziókat. Ezután centrifugálás következett, aminek segítségével a töltőanyagot a víztől elválasztottuk (3. ábra). A centrifugálás hatására a vízben szuszpendált töltőanyag leülepedett a csésze aljára, így a vizet könnyen leönthettük róla. A kapott magas víztartalmú szuszpenziót 16 órán keresztül szárítottuk 105 °C-on először ventilációs szárítószekrényben, majd vákuumban. A szárítás folyamán jelentős térfogatcsökkenést figyelhettünk meg (4. ábra). A száraz anyagot ledaráltuk, és megkaptuk a megfelelő szemcseméretű, felületkezelt Laponi-

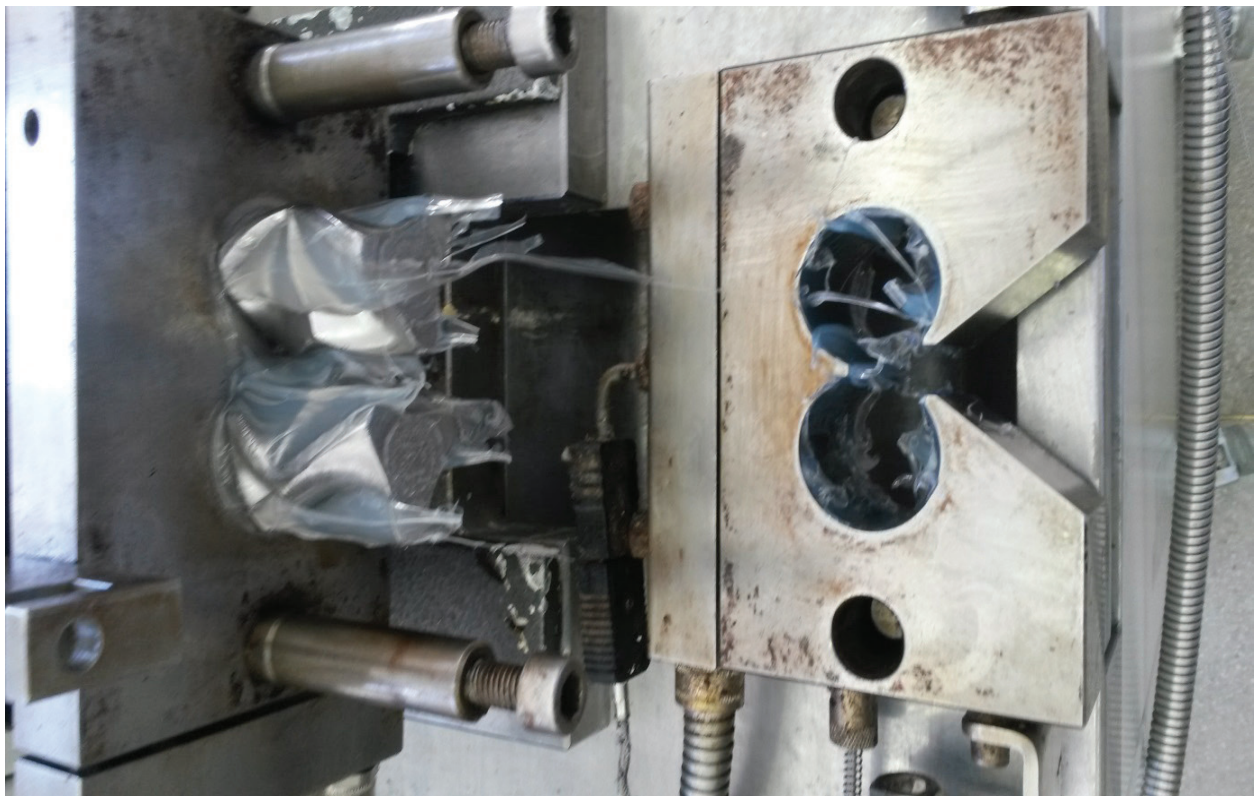


4. ábra

te-ot, amit a továbbiakban töltőanyagként használtunk.

Poli(metil-metakrilát) kompozitok készítése

Az általunk előállított töltőanyagból és PMMA-ból gyúrókamrában 200 °C-on kompozitokat készítettünk. A felmelegített gyúrókamrába először a PMMA granulátumot öntöttük be, ahol a polimer megömlött (magas hőmérsékleten a műanyag meglágyult és feldolgozható vált), amit az jelzett, hogy állandóvá vált a nyomaték. Ezután hozzáadtuk a felületkezelt Laponite-ot, és 0; 0,1; 0,5; 1; 2; 3 és 5 térfogat% töltőanyagot tartalmazó mintákat készítettünk. A berendezés 10 percig keverte a polimert a töltőanyaggal, ezt követően kiszedtük a gyúrókamrából a kompozitot. Ez volt a legnehezebb része a labormunkának, hiszen minden eset-



5. ábra

ben a berendezést is le kellett takarítani (5. ábra). A gyúrókamrából szabálytalan darabokban szedtük ki a műanyagot (6. ábra), a vizsgálatokhoz azonban szabályos geometriájú testekre volt szükségünk. Ehhez először le kellett préselnünk a kompozitokat. Ez úgy történt, hogy a darabokat két fémlemez közé szorítottuk, amit a fűthető prés elkezdett lassan melegíteni, mi pedig egyre szorosabbra állítottuk a prést (7. ábra), míg végül a 200 °C-os kompozitokat 190 kN erő nyomta össze. Miután megfelelő vékonyságúra préseltük a kompozitjainkat, következett a hűtés, majd megkaptuk a kész lapokat. Ezekből a műanyaglapokból stanckés segítségével vágtunk ki a 3-3 próbatestet (8. ábra).

Mérési eredmények

A töltőanyag jellemzése

Mivel a kompozitok feldolgozása magas hőmérsékleten történik, ezért elengedhetetlen ismernünk a kezelt töltőanyag bomlási hőmérsékletét. Ehhez termogravimetriás mérést végeztünk. A 9. ábrán látható, hogy a felületkezelt töltőanyagunk 300 °C feletti hőmérsékleten bomlik, míg a műanyag feldolgozási hőmérséklete 200 °C, ebből következik, hogy a felületkezelő-szer a töltőanyagról nem fog eltávozni a feldolgozás során.



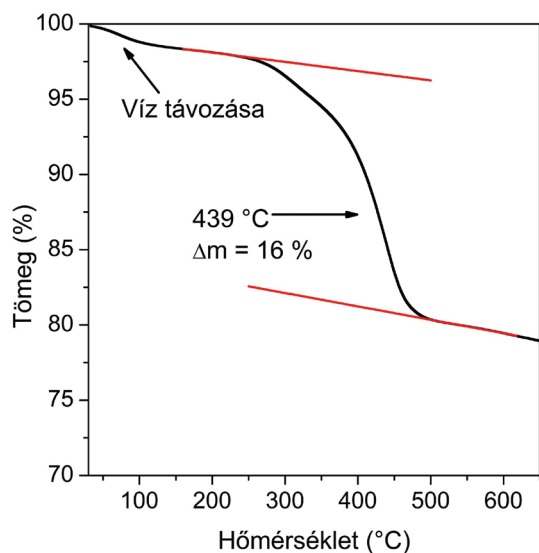
7. ábra



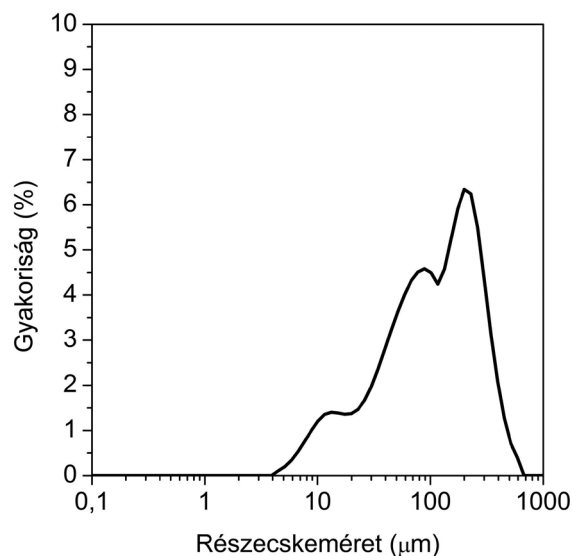
6. ábra



8. ábra



9. ábra

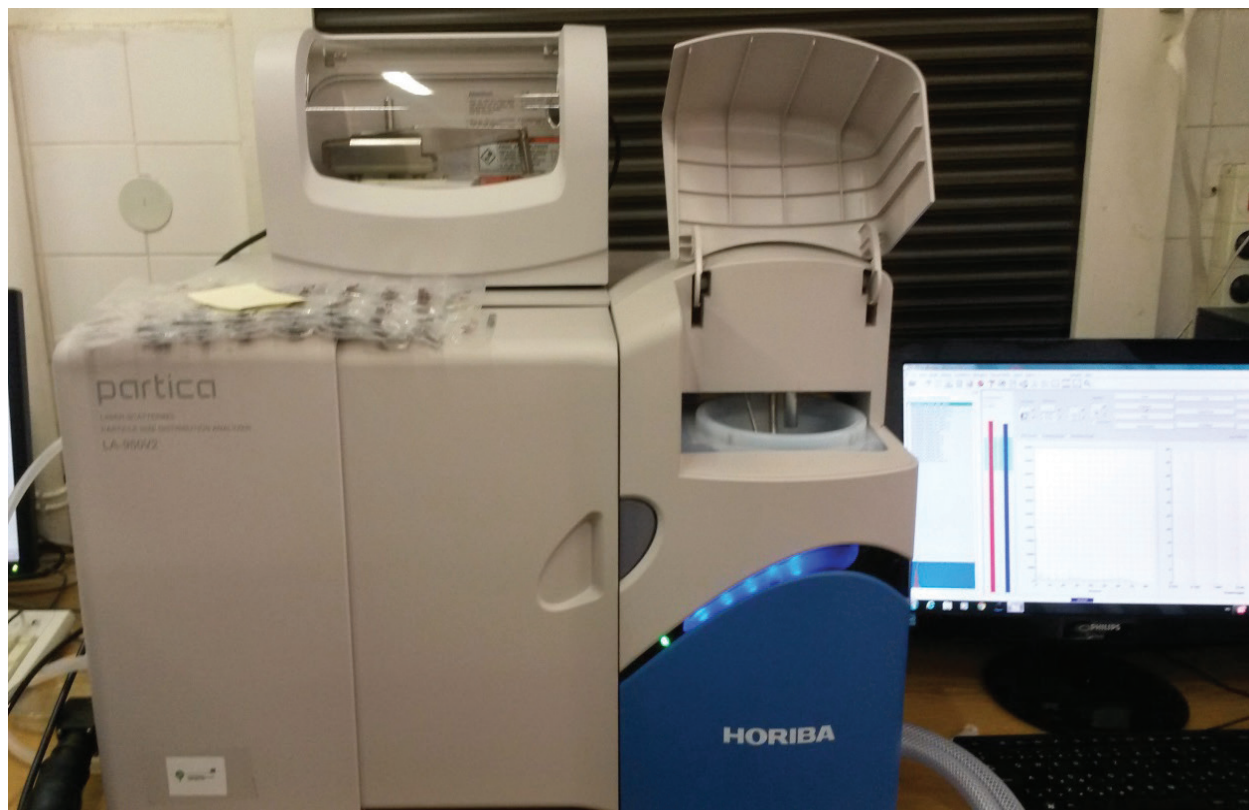


11. ábra

A kompozitok előállításánál szintén nagy jelentőséggel bír a töltőanyag szemcsemérete. Az általunk előállított töltőanyag részecskeméret-eloszlását lézeres fényszórással, egy HORIBA készülékkel határoztuk meg (10. ábra). A mérési eredmények azt mutatják, hogy a legtöbb részecske mérete 100 mikrométer körüli értékre esik (11. ábra).

Mechanikai tulajdonságok jellemzése

A kompozitok mechanikai tulajdonságait egy univerzális szakítógéppel vizsgáltuk. A mérési eredmények azt mutatják, hogy alacsony töltőanyag-tartalomnál a szakítószilárdság kis mértékben növekszik, míg magasabb töltőanyag-tartalom esetén a minták szakítószilárdsága csökken



10. ábra

a töltőanyag-tartalom növelésével. Ez utóbbi tendenciát a szemcsék aggregációja, valamint a nem megfelelő polimer-töltőanyag kölcsönhatás okozhatja (12. ábra). Az aggregáció eredménye szemmel is jól látható volt: az általunk előállított töltőanyag szemcsemérete kb. 100 μm volt, ugyanakkor a nagyobb töltőanyag tartalmú kompozitok esetén a préselt lapokban 1 mm-es töltőanyag szemcsék is megfigyelhetők voltak. Ezek a nagy szemcsék a műanyagban feszültség koncentrációk kialakulásához vezetnek, s mivel gyenge a polimer-töltőanyag-részecske kölcsönhatás, nyújtás során a polimer elválk a szemcsétől, s a minta elszakadhat.

A merevséget nem befolyásolta jelentős mértékben a töltőanyag-tartalom változása (13. ábra), míg a szakadási nyúlás nagymértékben csökkent a töltőanyag-tartalom növelésével, ami szintén a nem megfelelő polimer-töltőanyag kölcsönhatásra vezethető vissza (14. ábra).

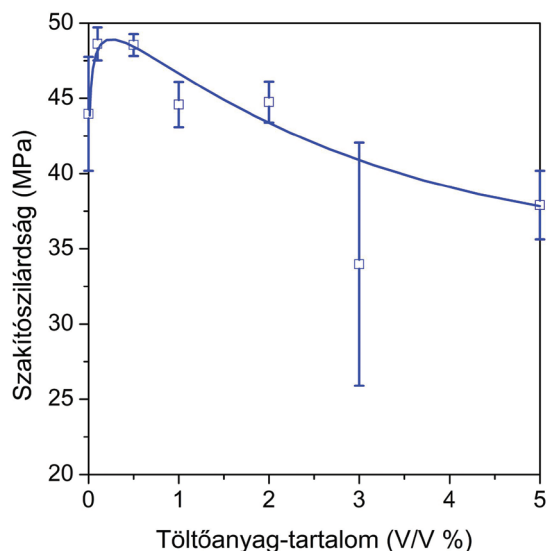
Az is tapasztalható volt, hogy a kisebb töltőanyag-tartalommal bíró minták megfolytak a nyújtás hatására. Ezzel szemben nagyobb töltőanyag-tartalom esetén csökkent a szakadási nyúlás. Ennek magyarázata, hogy a szemcsék nem képesek megnyúlni, szemben a polimer láncokkal, továbbá a szemcsék maguk a polimerláncok nyúlását is gátolják.

Befejezés

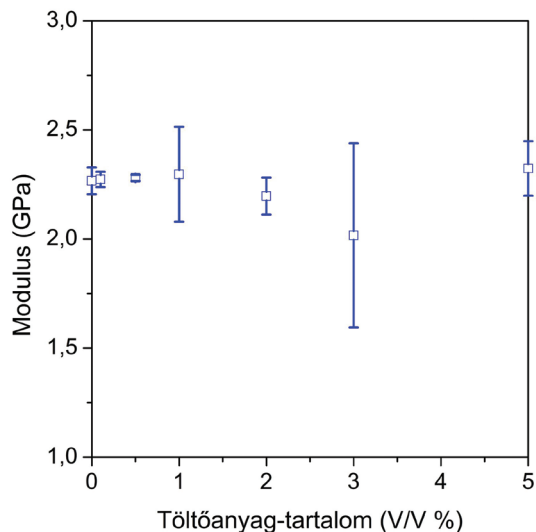
A tábori munka során polimer kompozitokat készítettünk, és a mintákon elvégeztük a tervezett mechanikai vizsgálatokat. A kutatótábornak köszönhetően sok új dolgot tanultam meg a műanyagokról. Bízom benne, hogy a megszerzett tudás a későbbiekben hasznomra fog válni.

Köszönetnyilvánítás

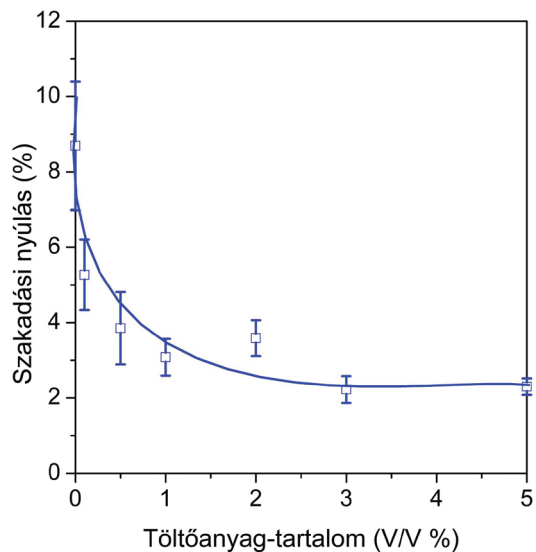
Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Hegyesi Nórának, aki a laboratóriumi munkámat irányította, és sokat segített, Renner Károlynak, hogy elkészítette a pásztázó elektronmikroszkópos felvételt. Köszönöm a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjának, valamint a BME FKAT Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumnak, hogy részt vehettem a táborban, valamint Lendvayné Győrik Gabriellának, hogy megszervezte e kutatótábor, és velünk töltötte a hetet.



12. ábra



13. ábra



14. ábra

Keményítő alapú polimerek

Romsics Imre

Kalocsai Szent István Gimnázium, Kalocsa



Bevezető

Azon szerencsések között voltunk, akik a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontnak köszönhetően részt vehettek a már hatodik alkalommal megszervezett táborban. Nagy megtiszteltetés számunkra, hogy egy pár nap erejéig belátást nyertünk egy amúgy zárt rendszerbe, és mint „kis tudósokat” kezelték minket. A kutatótábor résztvevői közül hárman az MTA TTK és a BME közös laboratóriumába, a BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumába kerülünk, ahol a keményítő nem megszokott felhasználását láthattuk. Furcsa meglepetés volt számomra, hogy az eredetileg kémiával foglalkozó táborban a mi témánkban több szerep jutott a fizikának. Félreértés ne essék, a fizikát is szeretjük, és ez jó bizonyíték arra, hogy a kettő nem elválasztható, szorosan összefügg. Kutatásunk során megismer-

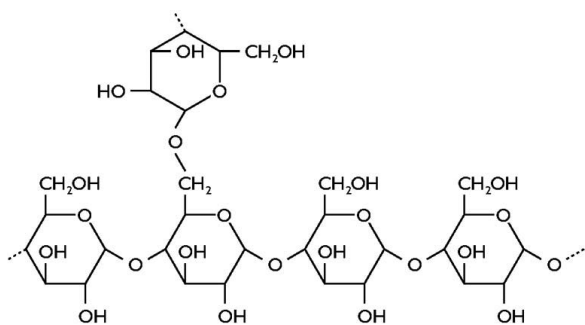
hettük a különböző műanyag feldolgozó eljárásokat, készülékeket, és betekintést nyertünk abba, hogyan is zajlik egy projekt munka.

A műanyag

A mai világban elképzelhetetlen az élet műanyagok nélkül. Nem tudunk olyan tárgyat mondani magunk körül, ami ne tartalmazna műanyagot. Ez lehet jó dolog, hisz ez által csökkenthetjük a fa, fém, stb. felhasználást, és megfelelő műanyaggal pótolhatjuk azt. Nagyon sok hulladék származik műanyag csomagolások miatt, hisz manapság szinte mindent becsomagolunk. Nagy probléma, hogy a műanyagok nagy része nem lebomló és mint szemét felhalmozódik szennyezve a környezetet és csúnya látványt nyújtva. A mai világban nagy probléma a szemét kérdése, ezért fontos, hogy könnyen lebomló polimereket állítsunk elő. Nagy öröm volt számomra, hogy éppen ilyen témán



1. ábra Műanyagfajták

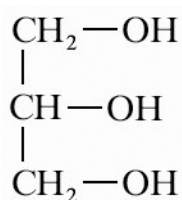


2. ábra Keményítő molekularészlet

dolgozhattunk. Olyan polimert vizsgáltunk, a termoplasztikus keményítőt (TPS), ami a jövőben csomagolóanyagként funkcionálhat. Jó belegondolni, hogy a közeljövőben ezekből a hulladékokból akár komposztot is készíthetünk, amibe akár virágokat is ültethetünk.

A tábor hetében célunk volt, hogy megvizsgáljuk, hogyan változnak a TPS fizikai tulajdonságai (deformálhatóság, vízgőzáteresztés, víztartalom), ha változtatjuk összetevőinek arányát. A tulajdonságok ismeretében pedig meghatározhatjuk, hogy mire használhatók az egyes összetételek. Mivel polimerünket a jövőben csomagoló anyagok alapanyagaként használnánk fel, elvárjuk, hogy a hozzáadott lágyító szerek javítsák a feldolgozhatóságát és az anyag deformálhatóságát.

A keményítőről



Kutatásunk főszereplője a keményítő. Számomra azért is volt jó ez a téma, mert nem szeretem a pazarlást, és jó dolognak tartom, hogy szükségleteinket megújuló forrásból biztosítjuk.

3. ábra Glicerín képlete és szerkezete

A keményítő egy olyan növényi termék, ami olcsó, gabonából (búza, kukorica, burgonya) könnyen előállítható anyag. A keményítő glükóz egységekből

α -D-(1-4) és α -D-(1-6) kötések segítségével felépülő makromolekula (2. ábra).

A belőle előállítható műanyagunknak nagyon fontos tulajdonsága, hogy természetes úton lebomlik hasonlóan az elterjedten használt politejsavhoz, ami szintén előállítható gabonából.

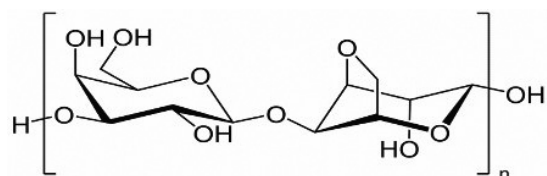
A keményítő további előnyös tulajdonsága, hogy gazdaságosan előállítható. Szintetikus úton úgy

hozunk létre óriásmolekulákat (polimer), hogy kis molekulákat (monomer) egymás után kapcsolunk. A keményítő eleve egy hosszú glükóz egységekből álló polimer, így még polimerizálni sem kell, csak a növényből kinyerni és tisztítani, ezzel megspórolunk egy termelési fázist. Az általunk filmek formájában előállított polimer keverékünk a keményítő mellett társító szereket is tartalmazott. Miért is kellenek társító szerek? Ha csak egyszerűen keményítóből készítenénk a polimert, az rideg és törékeny lenne. Viszont, ha például csomagolóanyagként szeretnénk felhasználni, akkor ezek a tulajdonságok nem felelnek meg az elvárásainknak, így a társító szerek hozzáadásával próbálunk meg javítani rajta.

Társító szerek

A glicerín (1,2,3-trihidroxi-propán)

A keményítőnk sok hidroxil-csoportot tartalmaz. Ezeket keresztül hidrogén hidak alakulnak ki a hosszú szénláncok között, ezért válik rideggé az anyagunk. Mivel csomagoló anyagnak akarjuk majd használni, ezért lágyító szerre van szükségünk. A glicerín is tartalmaz hidroxil-csoportokat, ami szintén kialakítja a hidrogén híd kölcsönhatást a keményítővel, tehát csökken a keményítő molekulák közötti intermolekuláris kölcsönhatások (hidrogén hidak) száma, és ezzel javul a deformálhatóság és a feldolgozhatóság. Ráadásul a glicerín kis molekulájú anyag, ezért könnyen a keményítő molekulák közé fér, így hatékony a lágyítás. Érdemes megjegyezni, hogy a glicerinen kívül számos egyéb

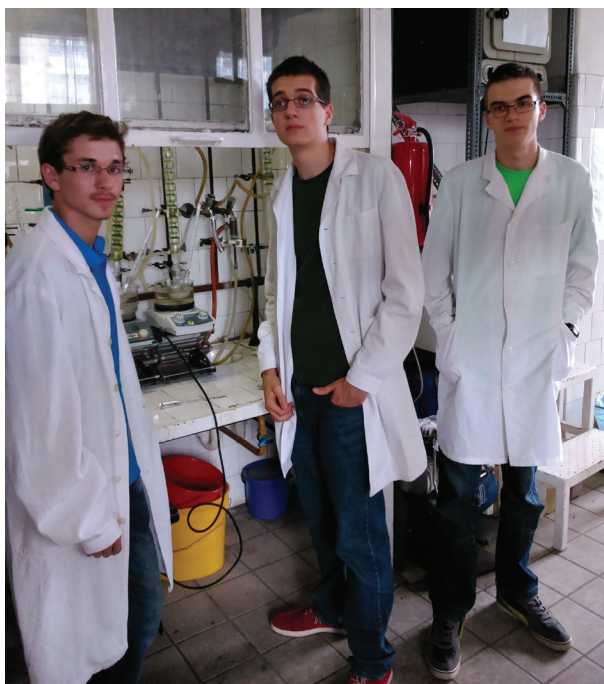


4. ábra Agar molekularészlet

lágyítószert lehet még használni, ilyenek például a citromsav, a karbamid, glikolok, stb.

Az agar-agar kivonat (D-galaktóz cukormolekulából felépülő poliszacharid)

Az agar-agar vörösmoszat kivonat szintén egy poliszacharid. Élelmiszer adalékanyag, sűrítő- és gélesítő szer, jele E406. Azért használjuk, mert gélesítő képessége miatt egy hálószerkezetet alakít ki a polimerben, a keményítővel erős kölcsönhatást létesít hasonló szerkezete miatt, és rögzítheti a glicerínmolekulákat. Erre azért van szükség, mert



5. ábra A filmkészítéskor

a glicerint képes kivándorolni (migrálni) az anyag felületére, ilyenkor csökken a lágyítás hatása, ami azt eredményezi, hogy ismét rideg lesz a polimer.

A kutató munka célja

Kutatásunk célja az volt, hogy TPS/agar keveréket készítsünk, és megvizsgáljuk azok mechanikai, vízgőz-áteresztési tulajdonságait és a felvett víz/pára mennyiségét.

A kutató munka menete

Minták elkészítése

Első napunkon filmöntési eljárással állítottuk elő

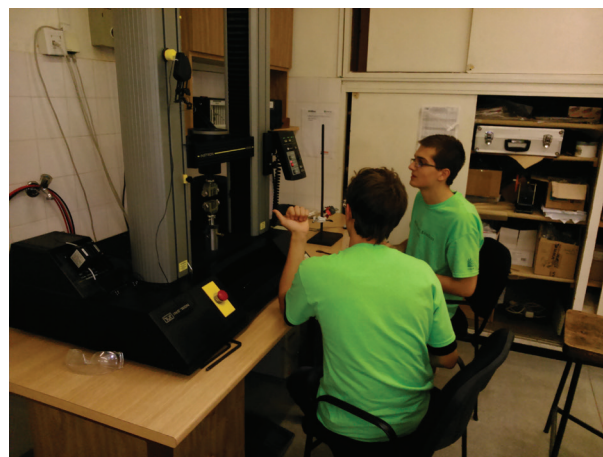


6. ábra A kiöntött filmünk szárítás után

TPS/agar filmeket. Ekkor ismerhettük meg a kémiai oldalát az egész munkának. Felvehettük a fehér köpenyt, használhattunk mágneses keverőt, pipettát és egy olyan mérleget, ami százszáz gramm pontossággal adja meg a tömeget.

Elsőként kétnyakú lombikban 80 °C-ra melegítettünk fel 40 ml desztillált vizet. Ebben oldottuk fel a megfelelő mennyiségű keményítőt. A következő lépésben beadagoltuk a szükséges glicerint (40 tömeg%), majd folyamatos kevertetés mellett 30 percig 80 °C-on tartottuk az oldatot. Ezután hozzáadtuk a kellő mennyiségű agart, majd további 10 percig kevertettük 80 °C-on az oldatot. Az elkészített anyagunkat teflonnal bélelt Petri csészébe öntöttük, hogy megkapjuk a vékony filmünket, majd szárítókemencében 35 °C-on tárolva 24 órán át szárítottuk. Az így kapott vékony műanyag filmréteget több napig pihentetni kellett, ezért témavezetőnk gondoskodott róla, hogy már előre elkészített mintákkal folytathassuk a munkát.

A kiöntött filmekben a glicerint mennyisége



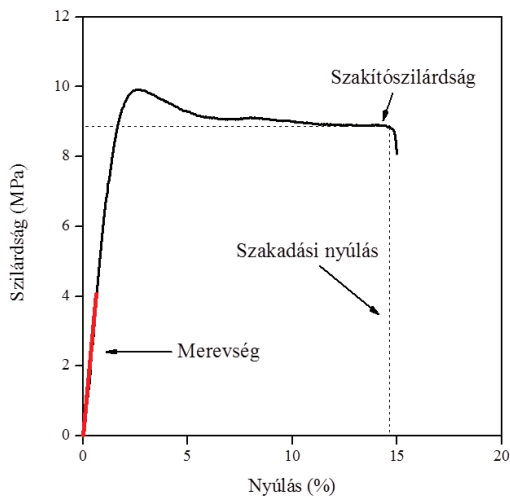
7. ábra A szakítógépnél

megegyezett, az agar-agar mennyiségét viszont változtattuk (0-10 tömeg%). Mérések sorozatával figyeltük meg, hogyan befolyásolja anyagunk bizonyos tulajdonságait az agar-agar mennyisége.

Méréseink, vizsgálataink

Szakítószilárdság mérés

A szakítószilárdság vizsgálatot egy Instron 5560 típusú szakítógéppel végeztük el. A mérést megelőzően a filmből mintát, próbatestet vágunk ki, ami egy kétoldalú kanálhoz hasonlít. Mintánkat a gép két karja közé befogtuk, majd a szükséges kalibrálás után (kezdő érték, pozíció beállítása) indulhatott is a szakítás. A gép elkezdte állandó (ebben az esetben 10 mm/perc) sebes-



8. ábra A szakítási görbe és a leolvasható adatok

séggel nyújtani a mintákat, miközben mérte a megnyújtáshoz szükséges erőt. A számítógép rögzítette az adatokat, és a keresztmetszet ismeretében az erőből szilárdságot számolt. A mérés után egy görbét kaptunk, ami a szilárdságot adja meg a megnyúlás függvényében, ezt nevezzük szakítógörbének.

Minden egyes mintával (0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% agar tartalmú minta) három mérést végeztünk, hogy kiszűrjük az esetleges elhibázott mérések eredményét.

A mérések végén az adatokat kiértékeltek, majd felrajzoltuk a mintákhoz tartozó szilárdságokat a megnyúlás függvényében. A görbéről három jellemzőt tudunk leolvasni: A kezdeti szakaszban az anyagunk merevségét, a szakadás pillanatában mért szilárdságot és a megnyúlás mértékét. A 8. ábra egy tipikus szakító görbét mutat be.

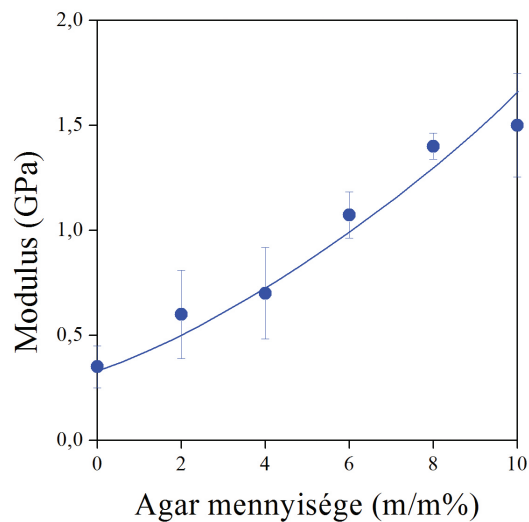
Méréseink során megállapítottuk, hogy ha az agar mennyisége nő, akkor:

növekszik a merevség (9. ábra)

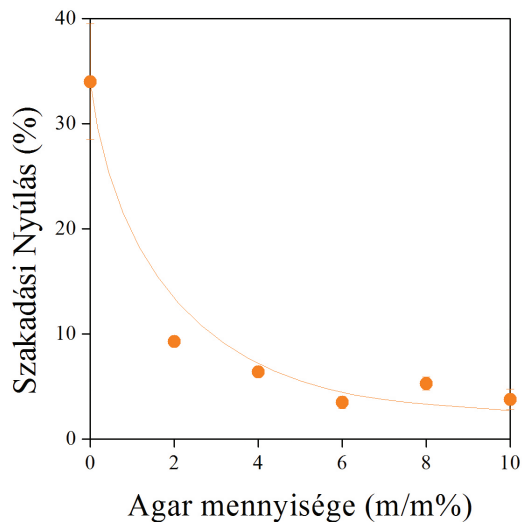
csökken a deformálhatóság (10. ábra)

nő a szilárdság (11. ábra).

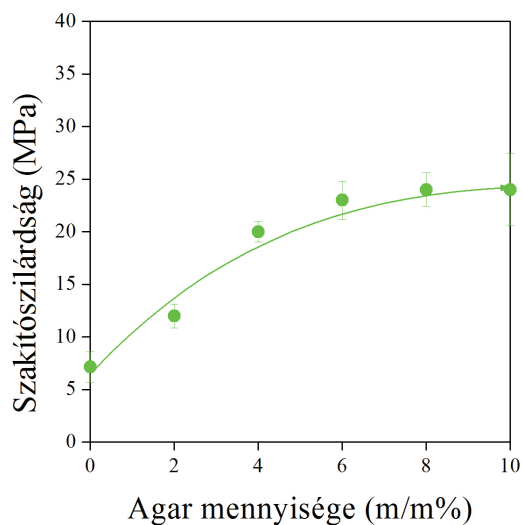
A fenti jelenségek magyarázata a következő: Az agar struktúrájának köszönhetően képes rögzíteni a glicerint és a keményítőt, így a molekulák egyre kevésbé képesek elmozdulni, ezért nő a polimer merevsége és szilárdsága. A nyújthatóság, deformálhatóság csökkenése is ezzel magyarázható. A keményítő és a hasonló szerkezetű agar között fellépő kölcsönhatások miatt nagyobb erőre van szükség ahhoz, hogy a molekulák elmozduljanak egymáshoz képest, így ugyanakkora vagy nagyobb erő befektetésével ki-



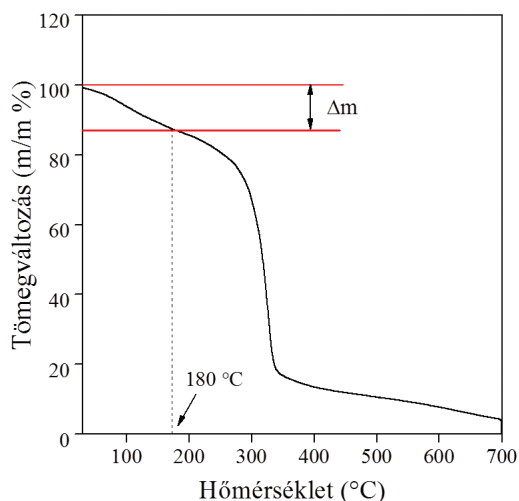
9. ábra A növekvő merevség görbéje



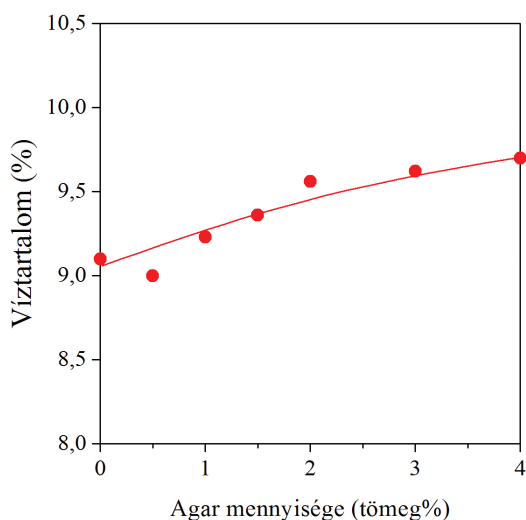
10. ábra A csökkenő deformálhatóság görbéje



11. ábra A növekvő szilárdság görbéje



12. ábra A minta tömegváltozása a hőmérséklet függvényében



13. ábra A növekvő víztartalom görbéje



14. ábra A vízgőzáteresztés vizsgálat előkészületei

sebb mértékben deformálódik a társított polimer rendszerünk.

Víztartalom vizsgálata

A víztartalmat termogravimetria módszerrel, TGA készülékkel határoztuk meg. A mérés menete a következő: Igen érzékeny, kisméretű mérleggel megmértük a műanyag filmünk egy kis darabját, ami pár milligramm volt. 30°C-ról 250°C-ra növeltük a hőmérsékletet 10°C/perc fűtési sebességgel. Az eltelt idő, és az ezzel egyidejűleg lejátszódó hőmérsékletváltozás függvényében a műszer folyamatosan mérte a tömeget. A végén kaptunk egy görbét a tömegváltozásról a hőmérséklet függvényében, amiről leolvastuk a mintánk víztartalmát. A víz tömegének tekintjük a 180°C-ig történő tömegváltozást.

Méréseink során megállapítottuk, ha az agar mennyisége növekszik, akkor a minták víztartalma is növekszik. Ez érthető, hiszen az agar egy gélesítő szer, ami köztudottan megköti a vizet, így a polimer keverékünk is rendelkezni fog ezzel a tulajdonsággal.

Vízgőzáteresztés

Ez a vizsgálat volt az egyik legnagyobb szakmai gyakorlatot és legmodernebb felszerelést igénylő mérés. Először is a filmünkől kör alakú darabokat vágtunk ki. Mintáinkat befőttes üvegek tetején lévő nyílásra erősítettük, majd az üvegre rögzítettük őket.

Az üvegekbe előzetesen azonos mennyiségű desztillált vizet töltöttünk. Az üveg belsejében a páratartalom 100%, míg a klimatizált laborban 50%. Ebben az esetben a vízgőz polimer filmen történő átdiffundálásának hajtóereje az 50%-nyi páratartalom különbség, ami parciális nyomások különbségével kifejezve 1405 Pa. Az így előkészített minták tömegét két napig mértük és dokumentáltuk. A mérés végeztével az adatok és egy képlet (1. egyenlet) segítségével kiszámoltuk az egyes minták vízgőzáteresztő képességét.

$$\text{vígőzáteresztés} = \frac{\Delta m * x}{\Delta t * A * \Delta p} \quad (1)$$

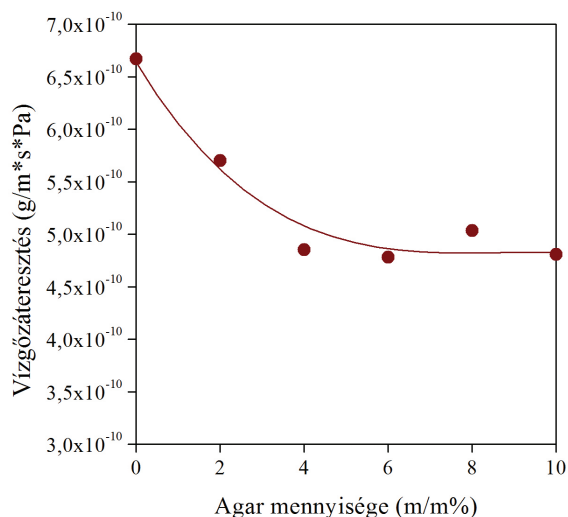
ahol:

A = felület [m^2]

x = a film átlagos vastagság [m]

$\Delta m / \Delta t$ = a tömegváltozás az idő függvényében [g / sec]

Δp = a parciális vízgőznyomás különbsége [jelen esetben 1405 Pa]



15. ábra A vízgőzáteresztés változása az összetétel függvényében

Megállapítottuk, hogy az agar mennyiségének a növelésével a polimer vízgőzáteresztő képessége csökken.

Ez azzal magyarázható, hogy a keményítő és az agar közötti erős kölcsönhatás miatt közelebb kerülnek egymáshoz a láncok, így egyre kisebb lesz a szabad térfogat, vagyis azon térrészek együttes térfogata, ahol a vízmolekulák képesek keresztülvándorolni a polimer filmen.

Összefoglalás

A mérések során megismerkedhettünk különféle gépekkel, műszerekkel, eljárási módszerekkel és az adatok feldolgozásának folyamatával. A keményítő alapú társított polimer rendszerünk különböző agar tartalmú mintáinak szakító szilárdságát, víztartalmát és vízáteresztő képességét határoztuk meg. Azt találtuk, hogy az agar mennyiségének növekedése pozitív és negatív irányban is változtatja a polimerünk vizsgált tulajdonságait. A vízgőzáteresztés csökkenése hasznos lehet számunkra, ha jól záró fóliaként szeretnénk alkalmazni, viszont a merevség növekedése és a deformálhatóság csökkentése nehezíti a termék csomagolóanyagként történő felhasználását. A víztartalom növeke-



16. ábra A kutatótársak

dése egyrészt hátrányos, hisz csökkenti a filmünk élettartamát, másrészt előnyös is lehet, amennyiben használat után komposztálni szeretnénk az anyagot, hiszen a nagyobb víztartalom miatt felgyorsulhat a lebomlása.

Köszönet

Feledhetetlen élményt nyújtott számomra a kutatótábor. Az új szakmai tapasztalatok mellett új barátságok születtek, és gyönyörű élményekben volt részünk. Köszönjük a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjának, hogy részt vehettünk a táborban, továbbá mindazoknak, akik azon dolgoztak, hogy ez megvalósuljon. Kiemelt köszönet illeti Bere Józsefet, aki az egy hét alatt mentorunk volt és bevezetett minket a kutatók életébe. Köszönöm Óvári Györgynek, hogy a táborban kutatótársam volt, Lendvayné Győrik Gabriellának pedig, hogy megszervezte a kutatótábort.

Starch Based Polymers

How does the amount of agar-agar in a starch-based polymer affect its various properties?

Óvári György

American International School of Budapest



This research project was performed under the supervision of József Bere and the help of my research partner, Romsics Imre. Furthermore, the experiments were conducted in the joint lab of the Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Műanyag- és Gumiipari Laboratórium and Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet. Finally, the summer camp was organized by the “AKI Kíváncsi Kémikus” research program for High School students.

Abstract

Throughout our research, we experimented with the amount of agar-agar in a polymer and its effects on the various properties of the polymer. The aim of our research was to find the effects of the addition of agar-agar, and determine what and how that could potentially change the use of the polymer. The samples of polymers were created under lab conditions and later tested for their tensile strength, elastic modulus, elongation at break, water content, and water vapor permeability. Then the results were evaluated to determine the results of agar-agar in the polymer. In our experiments, we learned that as the quantity of agar-agar increases, the water content also increases. Furthermore, the polymer becomes less flexible and can be elongated much less before its break. Lastly, there is a minor change in the water vapor permeability as well, since as the amount of agar-agar increases, water vapor permeability decreases. In summary, the properties of the polymer change with the addition of agar-agar however, these changes can be beneficial depending on the desired use of the polymer.

Introduction

Polymers are one of the most essential materials in our everyday lives. Their uses vary from wrapping paper to computer components. Their wide use in our modern society can be linked to the easy manufacturing of polymers and easy manipulation of their properties. Mixing the base polymer with any materials alters its properties and creates new uses for the material.

However, synthetic, non-biodegradable polymers are a threat to our environment as it takes several years for these materials to disintegrate in nature. Therefore, once the material wears out and is of no use to our society, it endangers our environment.

To combat this problem in our society, new environmentally friendly polymers need to be discovered that allow these materials to peacefully disintegrate after it wears out of use. In our research, our goal was to see the various properties of a starch-based polymer and to make it a stable alternative to synthetic polymers. Starch is a naturally occurring resource that our economies are already producing [1].

However, starch-based polymers have their own difficulties when working with them. Since the starch macromolecule contains hydroxyl groups, there are strong intermolecular forces between individual chains. This property of starch macromolecules gives the rigidity of the material. Therefore, a plasticizer is required to reduce the strong intermolecular forces between the macromolecules. When we add plasticizer to the starch we give thermoplastic starch (TPS). In our experiment, we used glycerol

as a plasticizing agent. Glycerol is able to reduce the intermolecular forces between the starch macromolecules since it also has hydroxyl groups attached to its main chain and can fit between large macromolecules for its relatively small size. However, glycerol tends to diffuse out of the polymer, which results in the return of the starch's rigidity. To combat that issue, we used the agar-agar as a gelling agent to permanently fix the glycerin between the starch molecules. As an overview, the main objectives of our experiments were to determine the physical properties of starch-based polymers and how their physical properties change by the addition of agar-agar.

Materials and Experimental Procedures

Materials

High quality cornstarch produced in Hungary (*Hungrana Ltd.*) was used in the experiments. Glycerol was purchased from *Sigma Aldrich* Hungary. Agar-agar was provided by *Merck Millipore* Hungary.

Sample preparation

We made polymer films by solution casting. First we heated up 40 ml water to 80 °C. Then we added 1,81 g wet cornstarch and 510 µl glycerol (40 wt%). We were keeping this solution on 80 °C under stirring for 30 minutes. Lastly, we added different amounts of agar-agar to our polymer solutions and we were keeping them on same temperature under stirring for 10 minutes. In our experiments we used, 2%, 4%, 6%, 8%, and 10 wt% agar in the films. After the solution is completed, we poured the solutions into a petri dish to let it cool and dry. We made about 0,1 mm thick films. We then left the samples in a drying oven on 35 °C for 24 hours. When the films dried, we removed them from the petri dish and left the samples in a 50% humidity environment for 3 more days.

Test Methods

The water vapor permeability (WVP) at given relative humidity difference (50–100 %) was investigated. For water vapor permeability experiment used jars with distilled water and a 50% humidity environment to track the changes in the mass of the jars due to the difference in the partial vapor pressures. After establishing a 100%

humidity environment within the jar, the jar was covered with a circular sample of the polymer and the mass change was recorded over time. Later, we used the water permeability formula (1.eq) to receive the values [2].

$$WVP = \frac{\Delta m \cdot x}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

where x is the film thickness; A is the area of exposed film and Δp is the differential water vapor partial pressure across the film (1405 Pa). The tensile properties of the samples were measured using an Instron 5566 apparatus. The elastic modulus was determined at 0.5 mm/min while ultimate properties at a cross-head speed of 10 mm/min. To determine the tensile strength of the samples, we used universal tensile specimens. We inserted the samples into the testing machine and received the data as seen on Figure 1. Then we analyzed the tensile graph of each TPS/agar blends and recorded the results and its change with respect to the amount of agar-agar. We also determined the water component of the

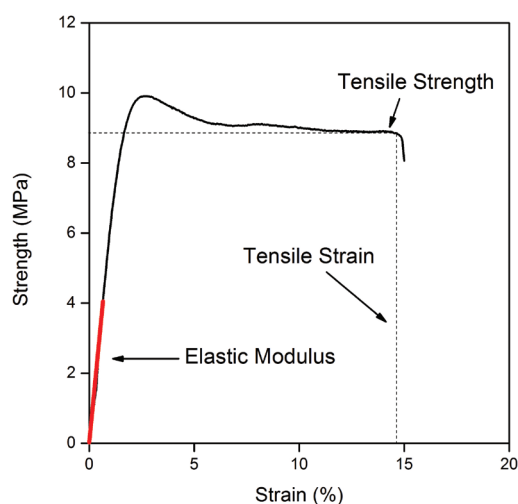


Fig. 1. A typical recorded tensile stress curve of polymers

polymer blends with thermogravimetric analyzer (TGA). We could measure the mass of polymer films when we heated the sample. TGA program was 30 – 300 °C with an increase of 10 °C per minute. During the experiment, we made the assumption that all water-content evaporates from the polymer by the temperature of 180 °C and used change in mass over that time period as the water content of the polymer.

Results and discussion

In our research, we determined the various changes on the properties of the polymer as we add agar-agar into the polymer.

Firstly, the elastic modulus of the polymer increases with agar-agar content (Fig. 2.) This property can be explained by the structure of the polymer. As we add agar-agar, the attraction between the starch-macromolecules and the glycerin decreases. Furthermore, the agar-agar is a generally rigid material, and therefore, the addition of this material contributes to the increase in the rigidity of the polymer.

According to our experiments, when we increase the agar-agar content of the polymer, the elongation at break decreases (Fig. 3). This property is due to the fact that the agar-agar

structures and fixes the starch molecules and the glycerin together. Therefore, less movement and flexibility of starch chains is possible for the elongations at break of the polymer decreases. Lastly, the tensile strength of the polymer increases as the agar-agar content increases (Fig. 4). Since agar-agar and starch molecules have similar structure, they create strong intermolecular forces between one another. This property allows less movement for the starch molecules within the polymer and therefore, it takes a higher amount of force to deform these molecules and/or to break them.

Furthermore, the water content of the polymer increases as the agar-agar content increases (Fig. 5). This trend is a result of the polarity of agar-agar. Since agar-agar also contains hydroxyl

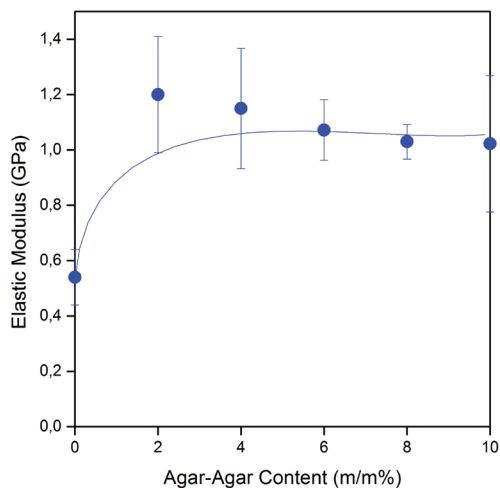


Fig. 2. Elastic modulus of TPS/agar blends

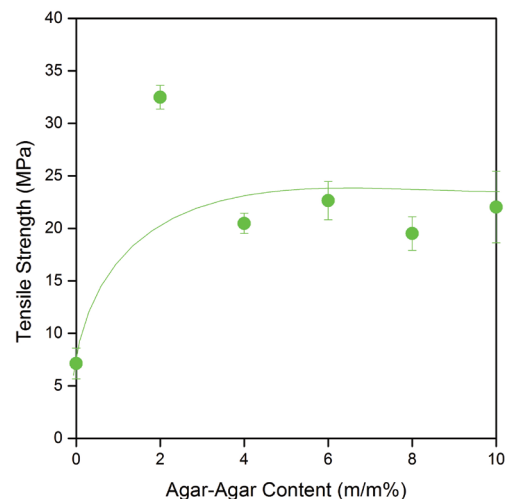


Fig. 4. Tensile Strength of TPS/agar blends

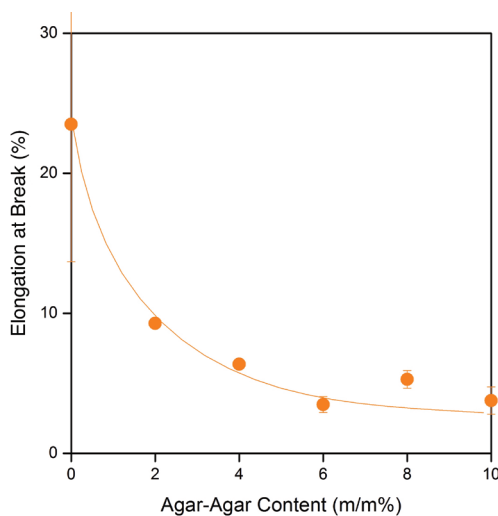


Fig. 3. Elongation at Break of TPS/agar blends

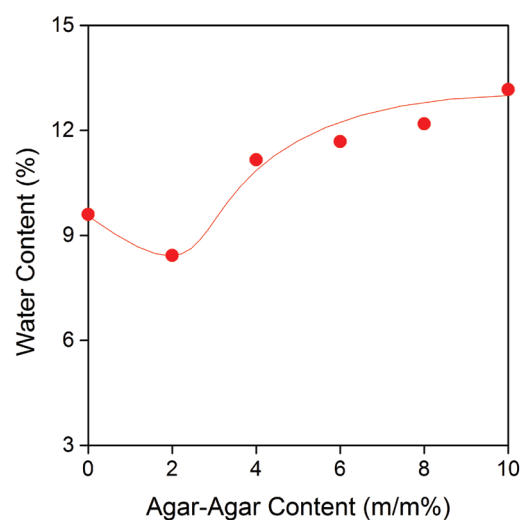


Fig. 5. Water Content of TPS/agar blends

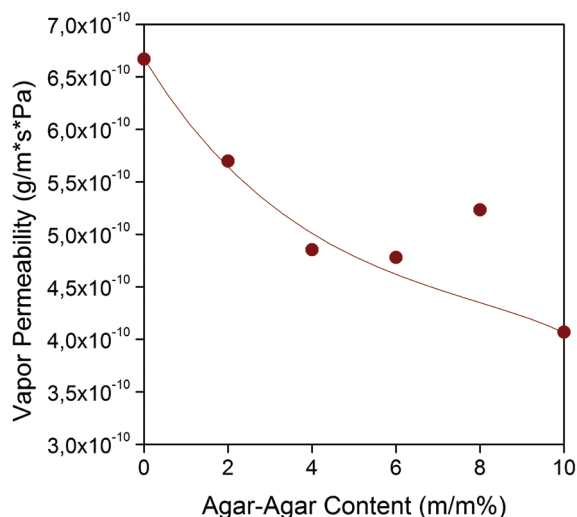


Fig. 6. Water Vapor Permeability of TPS/agar blends

groups on its main carbon chain, while fixating the glycerin molecules in the polymer, it also fixates a larger amount of water molecules within the polymer.

Lastly, the water vapor permeability of the polymer, though shows a trend of decreasing when the agar-agar content increases, it is very minor decrease (Fig. 6). This minor change can be a result of the stronger intermolecular forces between the starch and agar-agar molecules and

therefore the polymer chains come closer within the films. Therefore the diffusion of water vapor is more difficult and the way of diffusion is longer through the TPS/agar films.

Acknowledgements

Special thanks to József Bere for his supervision throughout the experiment, to Imre Romsics for his help in the experiment, to the Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, and to Lendvayné Győrik Gabriella for organizing this research opportunity for students. This camp was a perfect opportunity to improve our skills in the field of chemistry and learn about the difficulties of research. Lastly, I would like to thank all the people who participated in the research program as they made the week very fun for the all of us.

References

- [1] Xiao, C. M.; D. R. Lu; S. J. Xu: *Exp. Polym. Let.*, 3, 6, 366-375 (2009).
- [2] M.A. Bertuzzi; E.F. Castro Vidaurre; M. Armanda; J.C. Gottifredi: *J. of Food Eng.*, 80, 973-975 (2007)

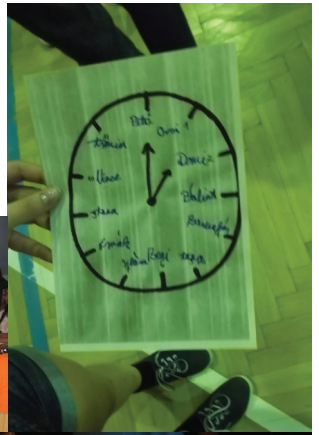
8 HOZZÁJÁRULÁSOK

A kutatótábor létrejöttéhez a következő személyek járultak hozzá:

Bere József
Dr. Béres Mariann
Dr. Bozi János
Császár Barbara
Cserép Gergely
Dr. Demeter Attila
Fegyverneki Dániel
Dr. Harnos Szabolcs
Hegyesi Nóra
Dr. Herner András
Jámbor Andrea
Dr. Jemnitz Katalin
Kékesi Orsolya
Dr. Keszthelyi Tamás
Dr. Kovács Péter
Kránicz Andrea
Dr. Mészáros Gábor
Mezeiné Seres Ágota
Dr. Mihály Judith
Dr. Nagyné Naszályi Livia
Novodarszki Gyula

Orosz Eszter
Osváth Zsófia
Pál Ildikó
Pálmai Marcell
Dr. Paszternák András
Pávai Mária
Pető Adrienn
Pribranszky Kinga
Prodán Miklós
Dr. Renner Károly
Rosenbergerné Dr. Mihályi Magdolna
Dr. Sebestyén Zoltán
Siegl Zoltán
Dr. Stirling András
Dr. Szabó Ákos
Dr. Szabó Zsolt
Dr. Szigyártó Imola Csilla
Dr. Szijjártó Gábor Pál
Dr. Tálás Emília
Dr. Tompos András
Vass Ádám

9 TÁBORI ÉLET KÉPEKBEN







**Magyar Tudományos Akadémia
Természettudományi Kutatóközpont**

**1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.
www.ttk.mta.hu/kutatotabor
www.facebook.com/akitabor**

