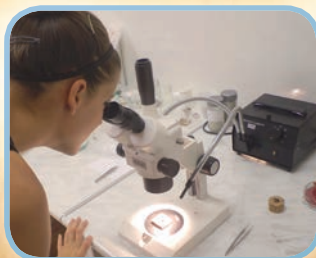


AKI kíváncsi kémikus

nyári kutatótábor 2012



KRÓNIKA



AKI kíváncsi kémikus
nyári kutatótábor **2012**

KRÓNIKA

MTA Természettudományi Kutatóközpont

Az „AKI kíváncsi kémikus” kutatótábor az MTA Természettudományi Kutatóközpont pénzügyi támogatásával jött létre

Felelős kiadó: Dr. Szépvölgyi János
Kiadja: MTA Természettudományi Kutatóközpont
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67. Tel.: (1) 438 1130
<http://www.ttk.mta.hu/intezetek/anyag-es-kornyezetkemiai-intezet/aki@chemres.hu>

Szerkesztő: Lendvayné dr. Győrik Gabriella
Borítóterv és tördelés: Kránicz Andrea

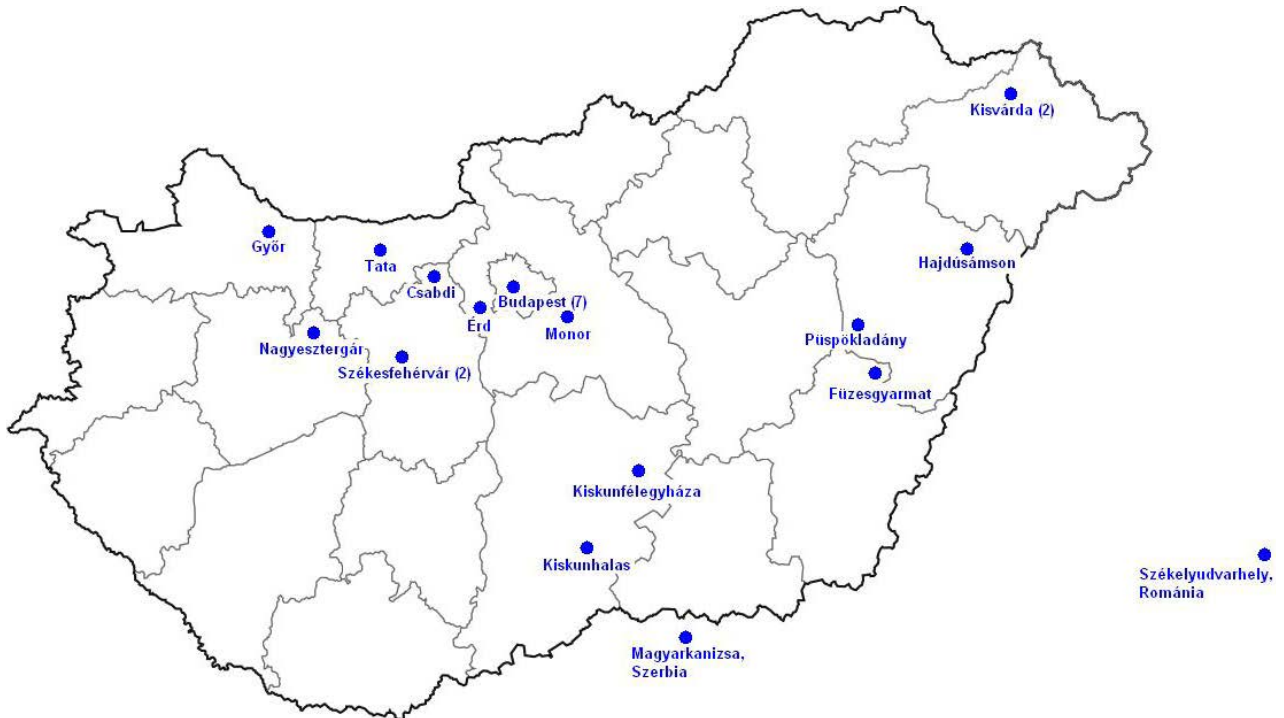
Budapest, 2013
ISBN 978-963-7067-24-2

TARTALOMJEGYZÉK

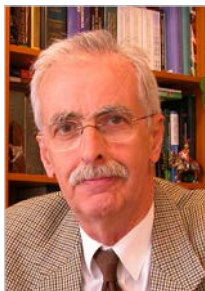
	ELŐSZÓ	5
1	KÉMIA KUTATÓTÁBOR A TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONTBAN	6
2	RÉSZTVEVŐK	8
3	TÉMÁK / TÉMAVEZETŐK / DIÁKOK	10
4	PROGRAM	12
5	MINISZIMPÓZIUM	15
6	LABORMUNKÁBAN	16
7	DOLGOZATOK	
	<i>Baka József, Horváth Anna</i> Az etilén szelektív oxidációja	18
	<i>Csenki János Tivadar, Palya Dóra, Sütő Péter</i> Palládium-katalizált kémia	21
	<i>Bognár Zsolt</i> Cinnolin származékok szintézise	26
	<i>Hertner András, Rozsnyik Szabolcs</i> Ionos folyadékok előállítása és felhasználása	35
	<i>Gusztos Éva, Vajas Dóra</i> Szén-dioxid megkötő arany(I)tartalmú óriásmolekula előállítása	40
	<i>Karajos András, Takács Anikó, Tőke Péter, Varga Ferenc</i> Intelligens polimerek	43
	<i>Gonda Imre</i> Polimer/lignin keverék előállítása és jellemzése	48
	<i>Justin Napsugár, Maklári Judit, Nagy-Pál Petra</i> Hogyan épül fel a sejtmembrán?	52
	<i>Bálint Zsófia, Hakkel Tamás</i> Felületkémi mintázatok – sokszorosító grafika mikroszkopikus méretben	58
	<i>Sándor Panna, Szmolka Szilvia</i> Miből van, mivé lesz a ruhanemű?	65
8	TÁBORÉLET KÉPEKBEN	70
9	HOZZÁJÁRULÁSOK	72



A kutatótábor résztvevői



ELŐSZÓ



2012. júliusában negyedik alkalommal rendeztük meg az „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábort. A Természettudományi Kutatóközpont három kémiai intézete, az Anyag- és Környezetkémiai Intézet, a Molekuláris Farmakológiai Intézet és a Szerves Kémiai Intézet munkatársai által vezetett kutatási témákon 24 középiskolás diák dolgozhatott egy héten keresztül. A diákok tizennégy magyarországi és két határon túli településről érkeztek hozzánk.

A táborba olyan diákok nyertek felvételt, akik tanulmányi és versenyeredményeikkel már bizonyították, hogy érdeklődési körükben a kémia és más természettudományos tárgyak kitüntetett helyet foglalnak el. Az ilyen tehetséges, érdeklődő középiskolásoknak rendezzük évről évre a kutatótáborainkat. A kutatóközpontban egy, az iskolaitól jelentősen eltérő környezetben, valódi laboratóriumokban élő kutatási projektekbe bekapcsolódva dolgozhattak különleges anyagokkal, bonyolult kísérleti berendezésekkel és műszerekkel. Munkájukhoz felhasználták mindazokat az ismereteket, amit a tanórákon és a szakkörökön szereztek, és a tudásukat valamely konkrét témára koncentrálni témavezetőik segítségével tovább gyarapították.

Forgassa érdeklődéssel a kutatótábor krónikáját, melyben megtalálja azokat a dolgozatokat, amiket a diákok a táborban végzett munkájukról, az elért eredményekről, az itt tanultakról írtak, és képeken keresztül felelevenednek a tábori élet eseményei is.

Budapest, 2012. november 28.

Dr. Szépvölgyi János
főigazgató

MTA Természettudományi Kutatóközpont

1

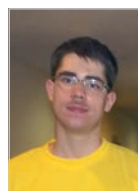
KÉMIA KUTATÓTÁBOR A TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONTBAN



Az idén negyedik alkalommal nyílt arra lehetőség, hogy a kémia iránt érdeklődő tehetséges középiskolás diákokkal végigjárhassuk a kutatói tevékenység olyan fontos állomásait, mint a pályázatírás, labormunka, előadás készítése, dolgozatírás. A diákok a kutatótábor kezdete előtt egy hónappal készítették el pályamunkáikat, melyekben kifejtették, hogy milyen kémiai természetű problémák foglalkoztatják őket, és a felkínált kutatási témák közül kiválasztották az őket leginkább érdeklőket. A témaválasztás indoklását és az őket foglalkoztató kérdésekről írott esszét értékeltük, és ez alapján választottuk ki azt a 24 diákot, aki tíz folyó kutatásba kapcsolódhatott be. A kutatótábor hetének első munkanapján a témavezetők a feladatvégzésre előkészített laborokban fogadták a diákokat. A következő napokban aztán szinte észrevétlenül váltak a diákok a témavezetők munkatársaivá: osztoztak a laboratóriumi munka fáradalmaiban, a felfedezések örömeiben. Az ötödik munkanapon edményeiket, tapasztalataikat egy-egy előadásban foglalták össze, és egy miniszimpózium keretében témavezetőik, korábbi kutatótáborozók és a kutatóközpont munkatársai előtt bemutatták azokat.

A kutatótábor után, már otthoni feladatként dolgozatban írták le mindazt, amit elvégeztek, láttak, tanultak. A dolgozatokat áttekintve láthatjuk, hogy a tíz modern kutatási témából négy új anyagok előállítására irányult. Szobahőmérsékleten folyékony szerves sókat, ún. ionos folyadékokat állítottak elő, melyek különleges tulajdonságokkal rendelkeznek. Szintetizáltak egy olyan heterociklikus vegyületet, ami gyógyszerhatóanyagként is számításba jöhet. Létrehoztak egy új, szén-szén kötést tartalmazó heterociklusos molekulát palládium-katalizált keresztkapcsolási reakciókkal. Arany(I) centrumokat tartalmazó óriásmolekulákat állítottak elő, melyek bármilyen nemesfémnél értékesebb felhasználást nyerhetnek a gyógyászat, a nanotechnológia és a környezetvédelem területén.

A további hat témában anyagok tulajdonságait jellemezték vagy átalakulási folyamataikat követték nyomon. Foszfolipidekből álló kettősrétegeket vizsgáltak, melyekkel a sejten belüli alkotóknak a sejten kívüli környezettel való anyag- és információcseréjét lehetővé tevő sejtmembránok felépítését modellezték. Felületmódosítással mikroszkopikus méretű hidrofil/hidrofób felületkémiai mintázatokat hoztak létre, és azt vizsgálták, hogy a mintázat mely részeihez kötődnek jobban a tejsavbaktériumok. Katalizátorokkal irányították etilén szelektív oxidációját, és a kiindulási anyagnál értékesebb termékeket állítottak elő. A környezet bizonyos jellemzőinek megváltozására ugrásszerű, reverzibilis választ adó, ún.



intelligens polimereket hoztak létre, majd tanulmányozták a tulajdonságaikat. Hőbontáson alapuló analitikai módszerekkel meghatározták egyes textíliák valódi összetételét, ami nem minden esetben egyezett meg a címkén jelzettel. Egy mesterséges anyag és egy megújuló nyersanyagforrás, polimer és lignin keverékéből készített mintadarabokon vizsgálták az összetételnek a tulajdonságokra gyakorolt hatását.

Az esti órákat közös játékkal, sporttal, kirándulással, városnézéssel töltöttük. Táborunknak vendége volt Sályi Gergő, a második kutatótáborunk résztvevője, az ankarai kémiai diákolimpia aranyérmese, aki a versenyről és élményeiről mesélt.

Az idei kutatótábornak különlegessége, hogy régi kutatótáborozók, akik ma már egyetemisták, eljöttek a középiskolások közé és meséltek hazai és külföldi egyetemeikről, szakkollégiumokról: Böőr Kata az Eötvös Loránd Tudomány Egyetem vegyész szakáról és a Bolyai Szakkollégiumról, Somlyay Máté a Semmelweis Egyetem Gyógyszerész Karáról és Börcsök Bence a Cambridge-i Egyetemről. Ők első kézből nyújtott információval segítették a fiatalabbakat a pályaválasztásban.

Az elmúlt négy év alatt 97 diák vált az „AKI kíváncsi kémikus” kutatótáborozók családjának tagjává. A régi táborozók közül sokakkal összefuthatunk a kutatóközpontban. Többen ma már egyetemistaként valamelyik laboratóriumunkban végzik tudományos diákköri munkájukat, és a még középiskolába járók is szívesen áldoznak föl egy-két hetet a nyári szünetükből, hogy kutatással készítsenek pályamunkákat diákkonferenciákra, versenyekre. Bízunk benne, hogy a következő években újabb kutatótáborokkal tovább gyarapíthatjuk a kutatótáborozók és a kutatóinkkal együttműködő diákok létszámát.

Budapest, 2012. november 28.

Lendvayné dr. Győrik Gabriella
szervező

2 RÉSZTVEVŐK



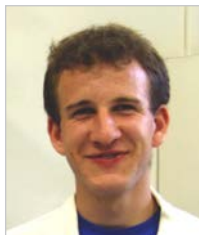
Baka József
Péter András Gimnázium és
Szigeti Endre Szakképző Iskola,
Szeghalom



Gusztos Éva
Kiskunhalasi Református
Kollégium Szilády Áron
Gimnáziuma,
Kiskunhalas



Bálint Zsófia
Tamási Áron Gimnázium,
Székelyudvarhely, Románia



Hakkel Tamás
Pannonhalmi Bencés
Gimnázium,
Pannonhalma



Bognár Zsolt
Teleki Blanka Gimnázium és
Általános Iskola,
Székesfehérvár



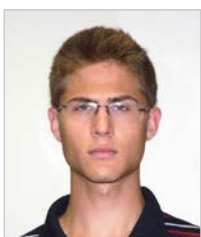
Hertner András
III. Béla Gimnázium, Művészeti
Szakközépiskola és Alapfokú
Művészetoktatási Intézmény,
Zirc



Csenki János Tivadar
Móra Ferenc Gimnázium,
Kiskunfélegyháza



Horváth Anna
Vörösmarty Mihály Gimnázium,
Érd



Dénes Márk
Szent Margit Gimnázium,
Budapest



Justin Napsugár
Kazinczy Ferenc Gimnázium,
Győr



Gonda Imre
Szent István Gimnázium,
Budapest



Karajos András
Tatai Református Gimnázium,
Tata



Maklári Judit

Bessenyei György Gimnázium
és Kollégium,
Kisvárd



Sütő Péter

Szent István Gimnázium,
Budapest



Nagy-Pál Petra

Teleki Blanka Gimnázium és
Általános Iskola,
Székesfehérvár



Szmolka Szilvia

Ady Endre Gimnázium,
Debrecen



Palya Dóra

Karacs Ferenc Gimnázium,
Szakközépiskola, Szakiskola
és Kollégium,
Püspökladány



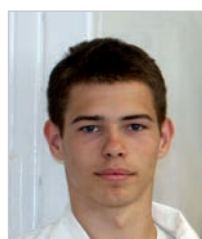
Takács Anikó

ELTE Apáczai Csere János
Gyakorlógimnázium és
Kollégium,
Budapest



Rozsnyik Szabolcs

Bolyai Tehetséggondozó
Gimnázium és Kollégium,
Zenta, Szerbia



Tóke Péter

Árpád Gimnázium,
Budapest



Sándor Panna

Veres Péter Gimnázium,
Budapest



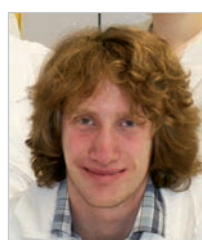
Vajas Dóra

Bessenyei György Gimnázium
és Kollégium,
Kisvárd



Sugár Simon Nándor

Budapesti Piarista Gimnázium,
Budapest



Varga Ferenc

Budai Középiskola,
Budapest

3 TÉMÁK / TÉMAVEZETŐK / DIÁKOK

Az etilén szelektív oxidációja

Barthos Róbert, *PhD, tudományos munkatárs*

Baka József

Horváth Anna

Egy új szerves molekula előállítása és jellemzése

Kovács Péter, *PhD, tudományos főmunkatárs, laborvezető*

Bognár Zsolt

Sugár Simon Nándor

Felületkémi mintázatok – sokszorosító grafika mikroszkopikus méretben

Keresztes Zsófia, *PhD, tudományos főmunkatárs*

Bálint Zsófia

Hakkel Tamás

Hogyan épül fel a sejtmembrán?

Keszthelyi Tamás, *PhD, tudományos főmunkatárs*

Mihály Judith, *PhD, tudományos munkatárs*

Dénes Márk

Justin Napsugár

Maklári Judit

Nagy-Pál Petra

Intelligens polimerek

Osváth Zsófia, *tudományos segédmunkatárs*

Szabó Ákos, *tudományos segédmunkatárs*

Karajos András

Takács Anikó

Tőke Péter

Varga Ferenc

Ionos folyadékok előállítása és alkalmazása

Horváth Dániel Vajk, *tudományos segédmunkatárs*

Szigeti Mariann, *tudományos segédmunkatárs*

Hertner András

Rozsnyik Szabolcs

Miből van, mivé lesz a ruhanemű?

Bozi János, *PhD, tudományos munkatárs*

Novákné Czégény Zsuzsanna, *PhD, tudományos főmunkatárs*

Sebestyén Zoltán, *tudományos segédmunkatárs*

Sándor Panna

Szmolka Szilvia

Pd-katalizált kémia

Balog József, *tudományos segédmunkatárs*

Csenki János Tivadar

Palya Dóra

Sütő Péter

Polimer/lignin keverékek előállítása

Pataki Piroska, *tudományos segédmunkatárs*

Gonda Imre

Szén-dioxid megkötő arany(I)tartalmú óriásmolekula előállítása

Deák Andrea, *PhD, tudományos főmunkatárs*

Jobbágy Csaba, *tudományos segédmunkatárs*

Gusztos Éva

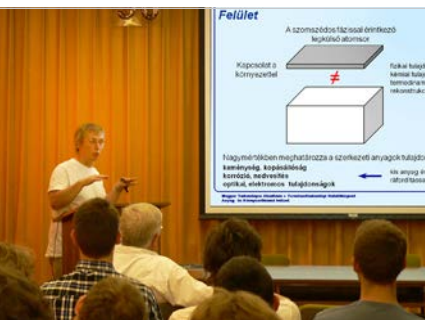
Vajas Dóra

4 PROGRAM



Program

- 9:30 – 10:30 Megnyitó
- 10:30 – 10:45 Csoportkép (Népcsof)
- 10:45 – 12:00 Laborlátogatás
- 12:00 – 13:00 Balesetvédelmi oktatás (BT)
- 13:00 – 13:00 Ebéd
- 13:00 – 13:15 Diákok – témavezetők párosítás (lg. ep. előcsarnok)



Felület

A szomszagos felületi területek kapcsolata

Külső felület
Külső felület
Külső felület

→ az anyag térfogatának

→ az anyag térfogatának



Július 1., vasárnap

- 17 óráig: Diákok érkezése a kollégiumba
(Baár-Madas Református Gimnázium Diákotthona,
Budapest, II. Lorántffy Zsuzsanna u. 3.)
- 18:00 – 20:00 Játékos ismerkedési est a kollégium tornatermében
- 20:00 – 20:30 Vacsora

Július 2., hétfő

- 09:30 – 10:30 A kutatótábor megnyitója
(Budapest, Pusztaszeri út 59-67., IV. épület
nagyterem)
Köszöntő: **Dr. Valyon József**, igazgatóhelyettes
Tudományos előadás:
Dr. Mohai Miklós: Kémia két dimenzióban
- 10:30 – 10:45 Csoportkép
- 10:45 – 12:00 Laborlátogatások
- 12:00 – 12:30 Tűz- és balesetvédelmi oktatás
- 12:30 – 13:00 Ebéd
- 13:15 – 13:30 Laborokban: Témavezetők bemutatják a helyi
veszélyforrásokat
- 13:30 – 17:00 Labormunka
- 17:00 – 19:30 Városnézés busszal, villamossal, hajóval
- 19:30 – 20:00 Vacsora
- 20:00 – 21:00 Sályi Gergő, Kémia Olimpia aranyérmes,
korábbi kutatótáborozó mesél az Ankarai
Kémia Olimpiáról

Július 3., kedd

- 09:00 – 10:15 Laborlátogatás
- 10:15 – 16:30 Labormunka, közben ebéd
- 16:30 – 19:00 Kirándulás a János-hegyre, libegőzés
- 19:30 – 20:00 Vacsora
- 20:00 – 21:00 Hogyan tartsunk előadást? - beszélgetés

Július 4., szerda

- 08:30 – 17:00 Labormunka, közben ebéd
18:00 – 20:00 Sport a kollégium udvarán: Diákok – Témavezetők – focimérkőzés
20:00 – 20:30 Vacsora
20:30 – 21:30 Bőőr Kata, volt kutatótáborozó beszél az ELTE vegyész szakáról és a Bolyai szakkollégiumról

Július 5., csütörtök

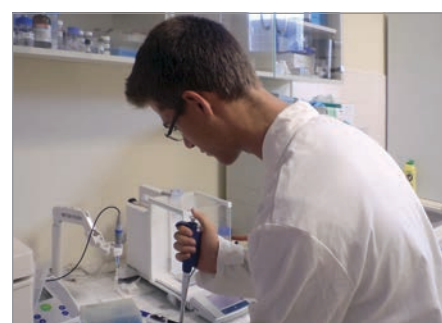
- 08:30 – 17:00 Labormunka, közben ebéd
18:00 – 18:30 Vacsora
18:30 – 20:00 Társasjáték a kollégiumban
20:00 – 21:00 Volt kutatótáborozók mesélnek az egyetemi életről: Börcsök Bence arról, hogy milyen Cambridge-ben, Somlyay Máté a SOTE Gyógyszerész Karáról

Július 6., péntek

- 08:30 – 12:30 Labormunka, közben ebéd
13:00 – 16:00 „AKI kíváncsi kémikus” – miniszimpózium, a diákok előadásai (*Pusztaszeri út 59-67. IV. épület nagyterem*) megnyitja **Dr. Valyon József**, igazgató
16:00 – 16:30 Kutatótábort zárja és értékeli, **Dr. Valyon József**, igh.
16:30 – 17:00 Fogadás
19:00 – 19:30 Vacsora
20:00 – 22:00 Séta a Budai várban

Július 7., szombat

- 10 óráig Eltávozás a kollégiumból





5 MINISZIMPÓZIUM

Helyszín: Budapest, Pusztaszeri út 59-67., IV. épület 2. emelet, előadóterem
Időpont: 2012. július 6. 13:00 – 16:30

Program

13:00 – 13:05 A miniszimpóziumot megnyitja: *Valyon József, DSc, igazgatóhelyettes*

13:05 – 14:50 Anyagok jellemzése és átalakítása szekció
Vezeti: Demeter Attila, *MTA doktora, tudományos tanácsadó*

13:05 – 13:15 *Baka József és Horváth Anna*
Az etilén szelektív oxidációja

13:20 – 13:40 *Karajos András, Takács Anikó Dóra, Tőke Péter és Varga Ferenc*
Intelligens polimerek

13:45 – 13:55 *Bálint Zsófia és Hakkel Tamás*
Felületkémi mintázatok – sokszorosító grafika mikroszkopikus méretben

14:00 – 14:20 *Dénes Márk, Justin Viola Napsugár, Maklári Judit és Nagy-Pál Petra*
Hogyan épül fel a sejtmembrán?

14:25 – 14:35 *Sándor Panna Margit és Szmolka Szilvia*
Miből van, mivé lesz a ruhanemű?

14:40 – 14:46 *Gonda Imre*
Polimer/lignin keverékek

14:50 – 14:55 Frissítő szünet

14:55 – 16:00 Anyagok előállítása szekció
Vezeti: *Jablonkai István, PhD, tudományos főmunkatárs, laborvezető*

14:55 – 15:05 *Bognár Zsolt és Sugár Simon Nándor*
Egy új szervesmolekula előállítása és elemzése

15:10 – 15:20 *Rozsnyik Szabolcs és Hertner András*
Ionos folyadék előállítása és alkalmazása

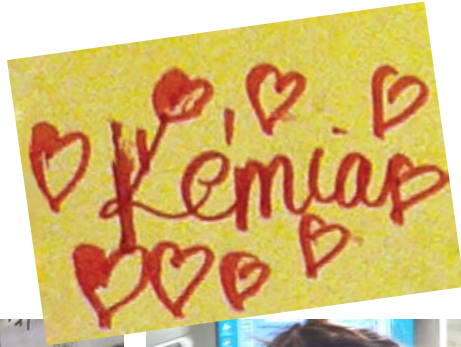
15:25 – 15:35 *Gusztos Éva és Vajas Dóra*
Szén-dioxid megkötő arany(I)tartalmú óriásmolekula előállítása

15:40 – 15:55 *Csenki János Tivadar, Palya Dóra és Sütő Péter*
Pd-katalizált kémia

16:00 – 16:30 A Kutatótábor tudományos programját zárja és értékeli
Valyon József, DSc, igazgatóhelyettes

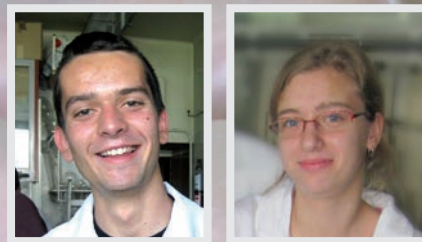
16:30 – 17:00 Büfé a Diákok, Témavezetőik és Vendégeink részére

6 LABORMUNKÁBAN





7 DOLGOZATOK



Az etilén szelektív oxidációja

Baka József

Péter András Gimnázium és Szigeti Endre Szakképző Iskola, Szeghalom

Horváth Anna

Vörösmarty Mihály Gimnázium, Érd

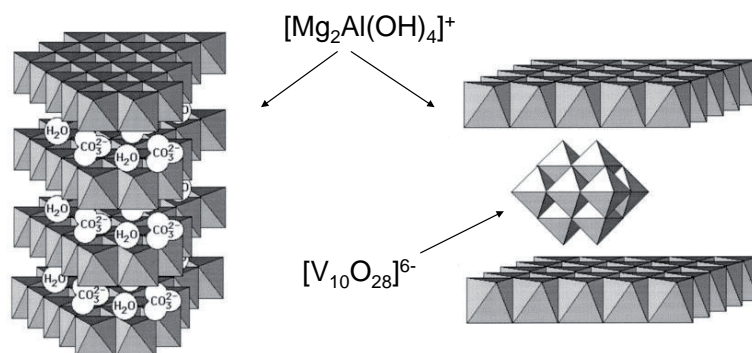
Célkitűzés

A kutatással töltött egy hét során a fő hangsúlyt a katalizátor előállítása kapta. Kutatásunk célja az volt, hogy az etilén átalakításakor elkerüljük a teljes oxidációt, mely során a reaktánsból CO_2 és víz keletkezik. Kísérleteink során a szelektív oxidációs termékek, az CH_3COOH és az CH_3CHO előállítását tűztük ki feladatul. Katalizátorhordozónak a hidrotalcitot választottuk. Ez egy anioncserélő ásvány, melyben a magnéziumot és alumíniumot tartalmazó rétegek között vízmolekulák és karbonátionok helyezkednek el. A kísérletek során a hordozóra vanádiumot és palládiumot vittünk fel két egymást követő lépésben.

A katalizátor előállítása

A katalizátor szintézise során először Na_2CO_3 oldatot készítettünk, majd ehhez adtuk a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ és $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ kristályvizes sók 2:1 molarányú oldatát, miközben az oldat pH-ját NaOH adagolásával végig 10-es értéken tartottuk.

Így olyan szerkezetű anyagot állítottunk elő, melyben a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ rétegekben a Mg^{2+} ionok egy részét Al^{3+} ionokra cseréltük, minek következtében a rétegek pozitív töltést nyertek. Anyagunkban a rétegek pozitív töltését a rétegek között elhelyezkedő negatív töltésű CO_3^{2-} -ionok semlegesítik. A következő lépésben a rétegek



Mg-Al réteges kettős hidroxid

Dekavanadáttal ioncserélt kettős hidroxid

A ábra Ioncsere

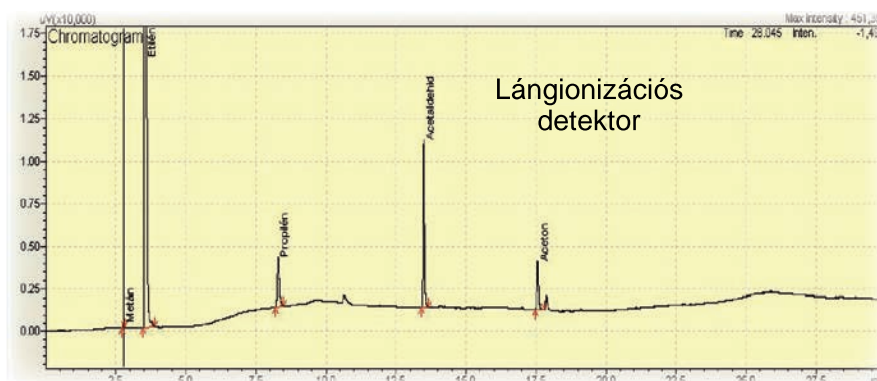
CO_3^{2-} -ionok egy részét dekanadátionokra cseréltük le. Ehhez első lépésben dekanadát-oldatot készítettünk, a következő módon: desztillált vízben nátrium-metavanadát-monohidrátot oldottunk, az oldatot $45\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítettük, az oldat pH-ját állandó kevertetés mellett, salétromsav hozzáadásával 4,5-es értékre állítottuk, majd a kevertetést további egy órán át folytattuk. Ismert, hogy a vanádium-tartalmú oldatokban a vanádiumkoncentrációtól és pH-tól függően különböző polivanadát formák alakulnak ki. Az általunk választott 4,5-es pH-n az adott vanadát koncentráció mellett a $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (dekanadátionok) keletkeznek.

Az ioncsere során a hidrotalcit szuszpenziójához $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ oldatot adagoltunk, miközben a pH-t salétromsavval 4,5-es értéken tartottuk. Az ioncsere lejátszódását röntgendiffrakciós vizsgálattal bizonyítottuk. A módszer segítségével megbizonyosodtunk, hogy megnövekedett a rétegek síkjai közti távolság, ugyanis az ott elhelyezkedő karbonátionokat jóval nagyobb méretű dekanadátionokkal helyettesítettük. ("A" jelű, az ioncserét bemutató ábra.)

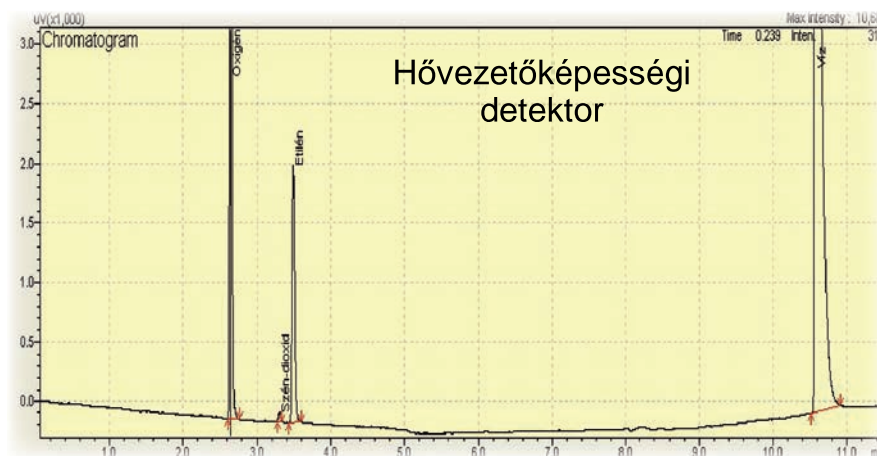
A mintát centrifugáltuk, mostuk, szárítottuk. A katalizátorunk ekkor már 3 fémet tartalmazott: Mg-ot, Al-ot és V-ot. A negyedik fémünk a Pd volt, melyet a félkész katalizátorra impregnáltunk. Ebben a lépésben vanádiumot tartalmazó Mg/Al kettőshidroxidhoz tetraamin-palládium(II)-nitrát oldatot adtunk olyan mennyiségben, hogy a kész katalizátorunk 1 tömeg% palládiumot tartalmazzon. Ezután a szuszpenziót bepároltuk, majd $110\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárítottuk.

A katalitikus reakció vizsgálata

A palládiummal impregnált, dekanadát-oldattal ioncserélt Mg, Al kettős hidroxidot az üvegreaktorba töltöttük. Az etilén oxidációját oxigénnel végeztük, víz jelenlétében. Hígító gázként héliumot alkalmaztunk. A reakció során keletkező termékeket gázkromatográfiás módszerrel választottuk szét egymástól, és lángionizációs valamint hővezetőképességi detektorral azonosítottuk. („B” illetve „C” jelű kromatogramok.)



B ábra Kromatogram



C ábra Kromatogram

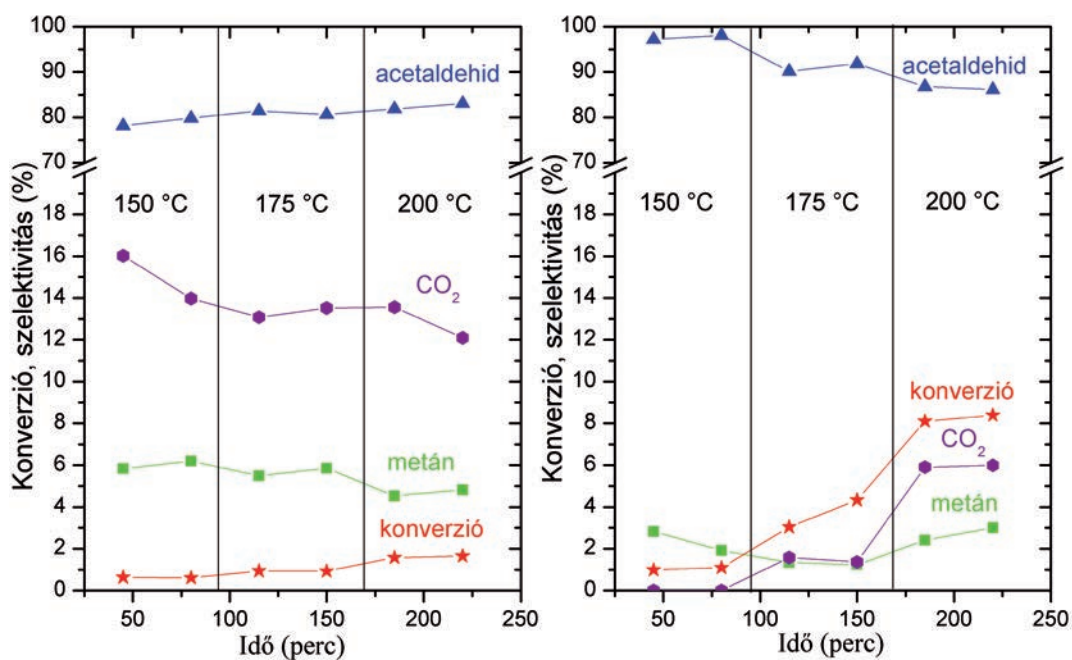
Megállapítottuk, hogy a reakcióban nagy szelektivitással keletkezett acetaldehid, melléktermékként szén-dioxidot találtunk még, ecetsavat nem tudtunk kimutatni. („D” jelű, katalízisről készült ábra.)

Témavezetőnktől megtudtunk, hogy a katalizátorunk két fő alkotóeleme a palládium és a vanádium volt. A reakcióban a palládium végzi az etilén oxidációját, miközben ő maga redukálódik. A vanádium szerepe a redukálódott palládium

visszaoxidálása az eredeti formájába. Ekkor azonban a vanádium redukálódik, melyet aztán reakcióba bevitt oxigén oxidál vissza. A hidrotalcit hordozó a palládium és a vanádium részecskék megfelelő helyen történő rögzítéséért felelős a rendszerünkben.

Köszönjük Barthos Róbert témavezetőnknek, hogy bevezetett minket a katalizátorkészítés és a katalitikus reakciók rejtelmeibe.

Az etilén szelektív oxidációja



V-Mg, Al kettős hidroxid

1% Pd + V-Mg, Al kettős hidroxid

D ábra Katalízis



A Szerzők

Palládium-katalizált kémia

Csenki János Tivadar

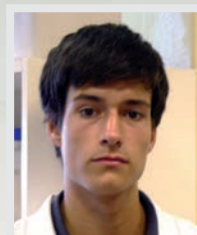
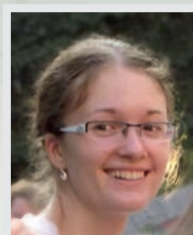
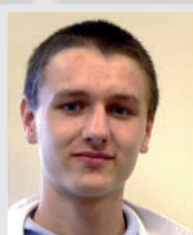
Móra Ferenc Gimnázium, Kiskunfélegyháza

Palya Dóra

Karacs Ferenc Gimnázium, Szakközépiskola, Szakiskola és Kollégium, Püspökladány

Sütő Péter

Szent István Gimnázium, Budapest



Bevezetés

A szintetikus szerves kémiában mindig is meghatározóak voltak azok a reakciók, amelyekben új C-C kötést lehet létrehozni. Azonban a klaszikus módszerek mellett (pl. Grignard-reakciók, cikloaddíciók stb.) egyre nagyobb a jelentősége a keresztkapcsolási reakcióknak, amelyekhez átmenetifém-katalizátorokra (pl. palládium-katalizátorokra) van szükség. Labormunkánk során palládium-katalizált keresztkapcsolási reakciókat vizsgáltunk. Ezekkel a reakciókkal olyan C-C illetve C-heteroatom (N, O) kötést lehet létrehozni, amelyeket a régebbi módszerekkel nem vagy csak rossz konverzióval lehetett. Éppen ezért nagyon fontos a reakciók alkalmazása az iparban és a gyógyszerkémiaiában. A palládium-katalizált keresztkapcsolási reakciók előnye továbbá, hogy kis katalizátortöltettel és magas hozammal kivitelezhetők. Hátrányuk azonban, hogy a palládium-szennyeződések eltávolítása nem könnyű feladat.

Célkitűzéseink

- új C-C kötés létrehozása Suzuki kapcsolással
- új C-N kötés létrehozása Buchwald-Hartwig reakció segítségével
- izokinolinszármazékok előállítása
- ezekhez a reakciókhoz szükséges katalizátorok előállítása

Alkalmazott kromatográfiai módszerek

Labormunkánk során kétféle kromatográfiai módszert alkalmaztunk: flash oszlopkromatográfiát és vékonyréteg kromatográfiát. Ezeket szeretnénk röviden bemutatni.

A kromatográfia során az egyes komponensek kétféle egymással érintkező fázis között oszlanak meg. Az elválasztás során van álló fázis és mozgó fázis. A különféle anyagok eltérő erősségű kölcsönhatásba kerülnek az álló és mozgó fázissal, így eltérő sebességgel vándorolnak, azaz elegendő hosszú út esetén szétválnak.

Flash oszlopkromatográfia

E módszer esetén az álló fázis egy üvegcsőben helyezkedik el, ami lehet valamilyen üveghordozó pl. alumínium-oxid vagy szilícium-dioxid (mi finom eloszlású szilícium-dioxidot használtunk). A mozgó fázis valamilyen oldószerkelet, amit az elválasztandó anyagok minőségétől függően választanak meg. Az elválasztandó komponensek eltérő mértékben kötődnek meg az állófázison. Ezt a módszert mi a termékeink tisztítására használtuk, mivel a termék és a szennyeződések különböző időpontban érnek az oszlop alá helyezett szedőbe. A szedőt vákuumra kötöttük, ez gyorsabb elválasztást tesz lehetővé. Gyorsasága azonban hátrány is lehet, szélsőséges esetben az elválasztás hatékonyságát ronthatja. Esetünkben nem tapasztaltunk ilyet.

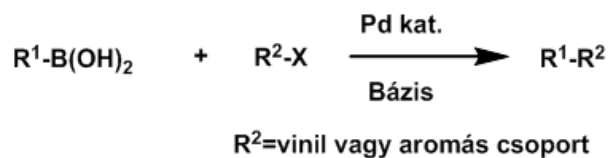
Vékonyréteg-kromatográfia

A vékonyréteg kromatográfia során a vizsgált anyagot valamilyen üveghordozóra cseppentjük fel (pl. Al_2O_3 , SiO_2), majd futtatókádba tesszük, ami tartalmazza az eluent (mozgó fázis), amit az elválasztandó alkotórészek minősége alapján választunk meg. Miután az oldószer frontvonala elérte a megfelelő magasságot a VRK-lapon, valamilyen módszerrel megvizsgáljuk a lemezt (pl. UV-fénnyel, jódozott szilikával, foszformolibdén-savas előhívóval), megfigyeljük az elkülönült komponenseket. Mi a vékonyréteg-kromatográfiát a reakciók előrehaladtán megállapítására és az oszlopkromatográfia során kapott frágmenek vizsgálatára használtuk.

A Suzuki-reakció

Ezt a palládium-katalizált reakciót először 1979-ben Akira Suzuki alkalmazta.

A Suzuki-kapcsolás boronsavszármazékok reakciója aromás- vagy vinil-halogenidekkel (1. ábra), melyben új C-C-kötés jön létre. A reakcióhoz bázis valamint palládium-komplex katalizátor jelenléte szükséges.



1. ábra A Suzuki-kapcsolás

A Suzuki-kapcsoláshoz szükséges katalizátor előállítása

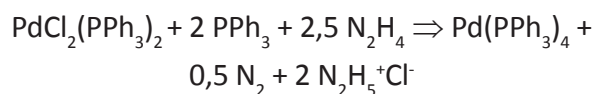
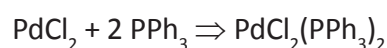
A Suzuki-reakcióhoz használt katalizátor tetrakis(trifenil-foszfín)-palládium(0) volt. Többek között ezt a katalizátort is magunk állítottuk elő. Az előállításához trifenil-foszfín (PPh_3) és palládium-diklorid szükséges, oldószerként dimetil-szulfidot alkalmaztunk. A reakciót a palládiumvegyületek oxigénérzékenysége miatt inert környezetben kellett végrehajtani, amit argonnal biztosítottunk. A reakcióelegyet 140°C -on melegítettük az oldat kitisztulásáig (1. kép), ekkor adtuk hozzá a hidrazin-monohidrátot.

Az első lépésben alakul ki a $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ komplex, végül a hidrazin (redukálószer) hatására



1. kép A $\text{Pd(PPh}_3)_4$ előállítása - a reakcióelegy kitisztult

jön létre a palládium-tetrakis katalizátor, melyben a palládium oxidációs száma 0.

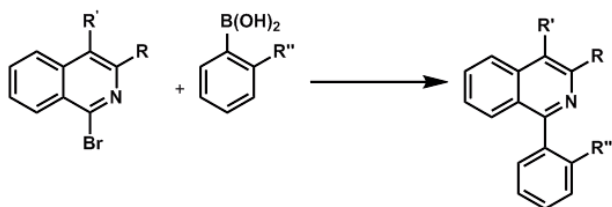


Szűrés és etanolos/éteres mosás után megkaptuk a sárga kristályos anyagot 72%-os kitermeléssel.

Néhány korábban előállított $\text{Pd(PPh}_3)_4$ mintával összehasonlítva megfigyelhettük a palládium-vegyületek oxigénérzékenységét (2. kép).



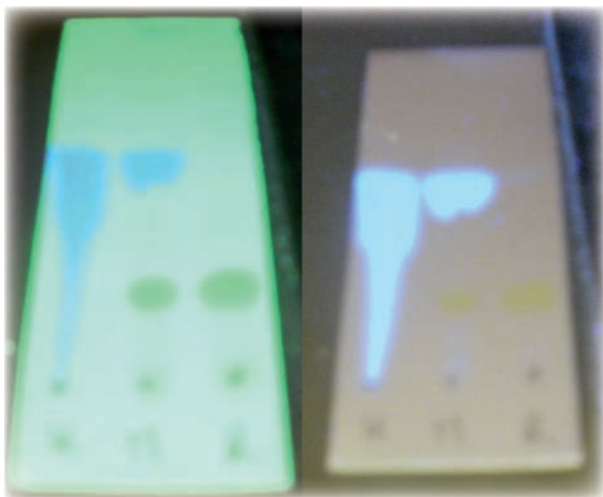
2. kép A $\text{Pd(PPh}_3)_4$ oxigénérzékenysége. A jobb szélsőt mi állítottuk elő, a többi korábban készítették.



2. ábra Az általunk elvégzett Suzuki-reakció

Az elvégzett Suzuki-reakció

Az elvégzett Suzuki-reakció kiindulási anyagai egy 1-brom-izokinolin származék és egy orto pozícióban szubsztituent tartalmazó fenilboronsav (2. ábra). Ezekhez adtuk hozzá a korábban előállított katalizátort. Bázisként nátrium-karbonátot alkalmaztunk. A szilárd anyagokat toluol és etanol 2:1 arányú elegyében oldottuk fel, majd egy kis



3. kép A vékonyréteg-kromatográfia lemezt UV-fény alá helyeztük (bal oldali). A kiindulási anyag esetén fluoreszcenciát tapasztaltunk (jobb oldali).



4. kép Flash oszlopkromatográfia



5. kép A Suzuki termék tisztításakor kapott fragmensek

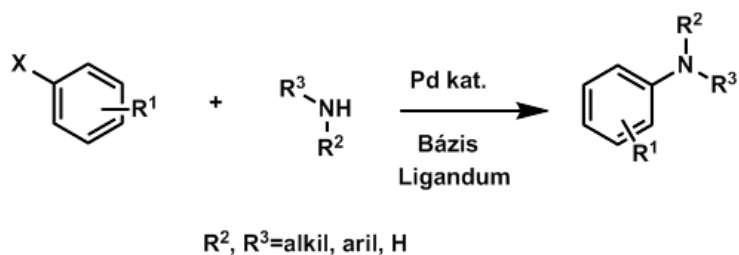
vizet adtunk hozzá. Mivel a palládium-vegyületek oxigénre érzékenyek, ezért inert atmoszférát kellett alkalmaznunk, amit argon átbuborékolatásával biztosítottunk. A reakcióelegyet másfél órán át 80°C-on melegítettük.

Miután eltelt a reakcióhoz szükséges másfél óra, a reakcióelegyből kivettünk egy kis mintát és ezt vékonyréteg-kromatográfia segítségével vizsgáltuk. Eluensként hexán és etil-acetát elegyét alkalmaztuk 4:1 arányban. Szerencsére a termékünk és a kiindulási anyagunk is UV-aktív, ami könnyűvé tette a detektálást. Miután a VRK-lapot egy UV-lámpa alá helyeztük (3. kép), megállapíthattuk, hogy a reakció teljesen lejátszódott, mivel az elegyünkben már nem volt kiindulási anyag. Kiindulási anyagunk esetében fluoreszcenciát is tapasztaltunk, ennek hiánya is bizonyította, hogy a reakcióelegyünk már nem tartalmazza a kiindulási anyagot, az 1-brom-izokinolin származékot.

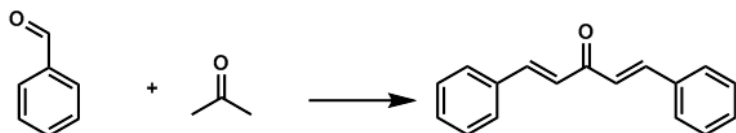
Ezután flash oszlopkromatográfiával tisztítottuk a termékünket (4. kép). A kapott reakcióelegyet rotán töményítettük, majd szilikára pároltuk. Ezt követően a vákuumdesztilláció során kapott szilárd anyagot a szilikával töltött kromatografáló oszlop tetejére öntöttük, melyre végül egy szűrőpapír is került. Az eluens (hexán:etil-acetát 4:1) hozzáadásával elkülöníthettük a különböző fragmenseket (5. kép), melyeket szintén vékonyréteg-kromatográfiával vizsgáltunk. Miután megállapítottuk, hogy mely fragmensek tartalmazzák a terméket, az egyesített szerves fázist rotán bepároltuk, melyet szárítás után megmértünk, és 92%-os kitermelést állapítottunk meg (6. kép).

Buchwald-Hartwig keresztkapcsolás

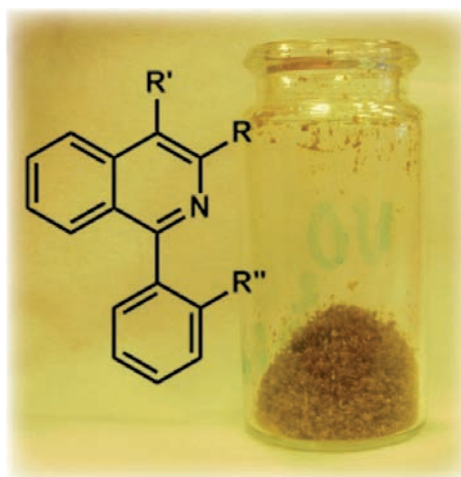
Buchwald és Hartwig az 1990-es évek közepén egyidőben fedezték fel, hogy a palládium-katalizált



3. ábra A Buchwald-Hartwig reakció



4. ábra A DBA előállítása benzaldehidből és acetonból



6. kép A Suzuki-kapcsolás terméke

reakciókban lehetőség nyílik szén-heteroatom kötés kialakítására is.

A Buchwald Hartwig-keresztkapcsolás során aromás halogenidek reagálnak primer vagy szekunder aminokkal (3. ábra). A reakcióhoz szükséges palládium-katalizátor, bázis és valamilyen ligandum. A ligandumok általában foszfor alapúak, de kezdenek elterjedni a karbén alapúak is.

Buchwald-Hartwig reakciót széles körben alkalmazzák az iparban, hiszen számtalan olyan biológiailag aktív molekula létezik, amelyek aromás gyűrűhöz kapcsolt aminokat, mint a piperidin, a morfolin tartalmaznak.

A reakcióhoz szükséges katalizátor előállítása

A katalizátort mi magunk állítottuk elő több lépésben. Először dibenzál-acetont, DBA-t kellett szintetizálni. Ezt benzaldehid és aceton reakciójával (4. ábra), NaOH és etanol jelenlétében értük el. A reakció körülbelül 15 perc alatt zajlott le. A terméket üvegszűrőn átszűrtük, majd etanolos ecetsav oldattal átmostuk, mely semlegesíti a lúgmaradékát és eltávolítja a szennyeződések nagy részét. A kapott sárga kristályos anyagot átkristályosítottuk etanolból, majd levegőn szárítva megkaptuk a tiszta DBA-t (7. kép) 68%-os kitermeléssel. A termék olvadáspontját is megmértük, ami 113°C-nak adódott, ez megegyezik az irodalomban található értékkel.

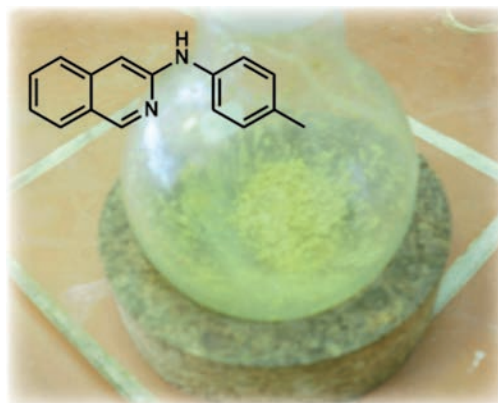


7. kép Az előállított DBA átkristályosítás előtt (felső kép) és után (alsó kép)



8. kép A $Pd_2(dba)_3$ vákuumszűrése

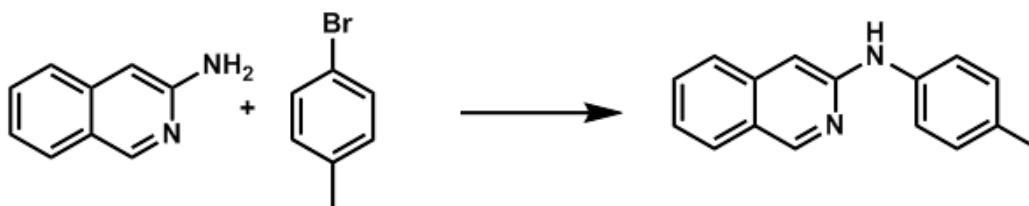
A következő lépésben $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ előállítása volt a feladat ($2 \text{PdCl}_2 + 3 \text{DBA} \Rightarrow \text{Pd}_2(\text{dba})_3$). A kiindulási anyag PdCl_2 és az előzőleg előállított DBA, amihez nátrium-acetátot adtunk abszolút metanol jelenlétében. Az egész reakció inert atmoszférában, argon segítségével zajlott le, körülbelül 4 óra alatt 40°C -on. A végterméket üvegszűrőn átszűrtük (8. kép), majd exikátorban több napon keresztül szárítottuk, és végül 83%-os kitermeléssel megkaptuk a $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ katalizátort.



9. kép A Buchwald-Hartwig-kapcsolás termék

Az általunk elvégzett Buchwald-Hartwig reakció

A reakcióban új C-N kötést hoztunk létre (5. ábra). 3-amino-izokinolin és *para*-brómtoluol elegyéhez adtuk a korábban előállított $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ katalizátort, a reakció végbemeneteléhez szükséges JohnPhos ligandumot és bázisként a



5. ábra Az elvégzett Buchwald-Hartwig kapcsolás

nátrium-tercbutilátot. Oldószerként abszolút toluolt alkalmaztunk. A reakciót ugyancsak inert atmoszférában végeztük, amely 110°C -on körülbelül 6 óra alatt zajlott le teljesen.

Ezzel nem fejeződött be a munka. A kívánt anyagot el kellett választani a szennyeződésektől, melyhez flash oszlopkromatográfiás eljárást alkalmaztunk. A reakcióelegyet bepároltuk rotán, majd szilikát adtunk hozzá, mielőtt az összes oldószer elpárolgott, és ezt az anyagot juttatuk a kromatográfáló oszlopunk tetejére. Különböző fragmenseket gyűjtöttünk össze, melyeket folyamatosan vékonyréteg-kromatográfiával vizsgáltunk. A sárga oldatot, mely már az anyagunk jelenlétét feltételezte (a vékonyréteg-kromatográfia is bizonyította), bepároltuk a rotációs vákuumdesztilláló berendezéssel és megkaptuk a sárga, szilárd, kristályos izokinolinszármazékot 85%-os kitermeléssel (9. kép), melyben új C-N kötés található.

Befejezés

Az egyhetes munkánk során sikeresen állítottuk elő a keresztkapcsoláshoz szükséges palládium-katalizátorokat, majd magát a keresztkapcsolásokat is elvégeztük. Megismerkedtünk a szerves kémiai

laboratóriumi munkával; különböző eljárásokkal, mint például az átkristályosítással, vékonyréteg kromatográfiával, flash oszlopkromatográfiával, folyadék-folyadék extrakcióval; illetve a molekula azonosításához szükséges eszközökkel, az olvadáspont mérővel, az NMR és az IR készülékkel.

Végezetül szeretnénk megköszönni a témavezetést Balog Józsefnek, a kutatótábor szervezését pedig Lendvayné Győrik Gabriellának.

Forrásjegyzék

- <http://www.mke.org.hu/061mkf/4-2005/12-2005.pdf> - Timári Géza: Keresztkapcsolási reakciók gyógyszerkémiai alkalmazásai
- http://en.wikipedia.org/wiki/Suzuki_reaction - Suzuki-reakció
- A labormunka során készített jegyzetek

Cinnolin származékok szintézise

Bognár Zsolt

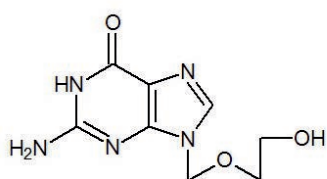
Teleki Blanka Gimnázium és Általános Iskola, Székesfehérvár



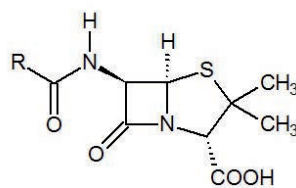
Bevezetés

A heterociklusos vegyületek számtalan modern gyógyszer hatóanyagának képezik alapját. A nitrogéntartalmú heterociklusok terén végzett kutatásoknak igen sok, a gyógyászat számára jelentős szer kifejlesztését köszönhetjük, például az aciklovirt⁽¹⁾, mely a herpes vírus okozta fertőzések kezelésekor használt guanozin-származék, vagy a történelmi jelentőségű antibiotikumot,

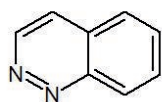
a penicilint⁽²⁾. A kutatótábor hete alatt a cinnolin származékainak szintézisével és vizsgálatával foglalkoztunk, melynek során betekinhetünk a preparatív szerves kémia világába. A cinnolinnak⁽³⁾, amely egy két nitrogénatomot tartalmazó 10 tagú gyűrűből álló molekula, két származéka is gyógyszerként használatos. A cinoxacinnal⁽⁴⁾ húgyúti fertőzéseket kezelnek, az „ICI-D-7569”⁽⁵⁾ pedig szorongás ellen hatásos vegyület⁽¹⁾.



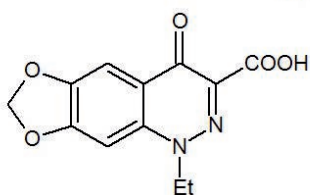
(1) Aciklovir



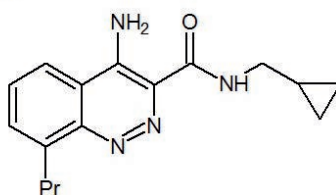
(2) Penicillin



(3) Cinnolin



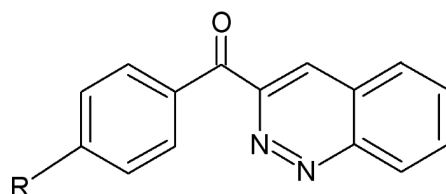
(4) Cinoxacin



(5) ICI-D-7569

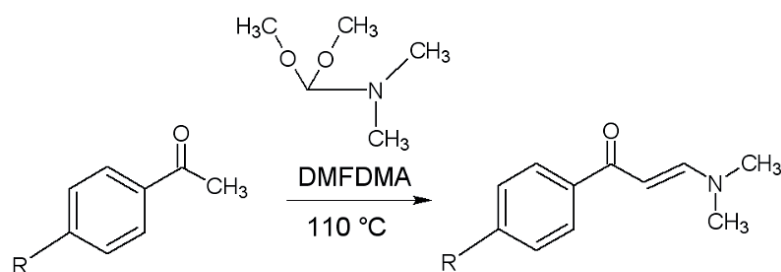
Célunk:

- A következő molekula előállítása:



- A vegyület tulajdonságainak vizsgálata az R=OMe, Br, NO₂ szubsztituens függvényében.

A szintézis első lépése:



Három különböző kísérletben más-más szubsztituenssel rendelkező acetofenonból indultunk ki. Mindhárom *para* helyzetben szubsztituált acetofenonból kimértünk 2-2 g-t, és feloldottuk kb. 10 ml abszolút toluolban. A fémnátriummal vízmentesített oldószerre azért volt szükség,

mert a reakciópartner dimetil-formamid-dimetil-acetál (DMFDMA) volt, ami vizes közegben N,N-dimetilformamidra és metanolra hidrolizált volna. A reakcióelegyet kb. 110°C-on másnapig kevertettük, eközben pedig az oldószerrel refluxáltattuk.



R=Br



R=OMe

Másnap reggel (kb. 16 óra múlva) a különböző szubsztituensű vegyületek között jelentős eltérés mutatkozott. A nitro-vegyület már szép barnás kristályok formájában várt ránk, a kitermelés 68%-nak adódott. Ez a vegyület dietil-éteres mosás után feldolgozásra került. A másik két elegyben a reakció előrehaladását vékonyréteg-kromatográfiával ellenőriztük. A brómozott vegyület mutatott bizonyos fokú átalakulást, de még mindig sok kiindulási anyag látszott a kromatogramon, így további oldószerként adtunk hozzá dimetilformamidot, és további 16 órán keresztül forraltuk. Ennek végeztével 49%-os kitermelés mellett tudtuk a terméket kikristályosítani. A metoxi-vegyület olyan csekély mértékben alakult át, hogy feldolgozására a tábor ideje alatt már nem került sor.

Az enaminkok olvadáspontját megmérve a következő értékeket kaptuk: R=NO₂ op. 148°C; R=Br op. 77°C. Az első lépés alapján tehát levonhatjuk következtetéseinket: Az átalakulás akkor a leggyorsabb, ha a szubsztituens egy erősen elektronszívó csoport, mint a nitrocsoport. A gyengén elektronszívó brómatom esetén a reakció határozottan lassabb, ezenkívül az olvadáspont-adatok alapján látható, hogy a molekulák kristályrácsában gyengébb kölcsönhatások alakulnak

ki. Végül ha a szubsztituens egy elektronküldő funkciós csoport (pl.OMe), a termék képződése nagyon lassú.

Érdeemes még megemlíteni, hogy jelentős színbeli eltérés mutatkozott a reakcióelegyek illetve, ahol a kikristályosítás megtörtént, a szilárd anyagok között. Az R=NO₂ sötétbarna, az R=Br sárgás, az R=OMe pedig közel színtelen volt. Ez is a molekulák különböző mértékű polarizáltságával magyarázható.

A tábor alatt csak a nitrovegyület teljes feldolgozására jutott idő, így a továbbiakban csak ezzel foglalkozunk. Az enamink szerkezetét NMR-spektroszkópiával (nukleáris mágneses rezonancia) ellenőriztük. A HNMR spektrum alapján az adott molekulában található H-atomok számára és környezetükre tudunk következtetni. Ehhez a mintánkból egy nagyon kicsi mennyiséget feloldottuk deuterokloroformban (CDCl₃), majd a speciális NMR-csővet a készülékbe helyeztük.

A méréshez egy 200 MHz-es készüléket használtunk. Felvettük a spektrumot, amit a szemközi oldali ábrán mutatunk be:

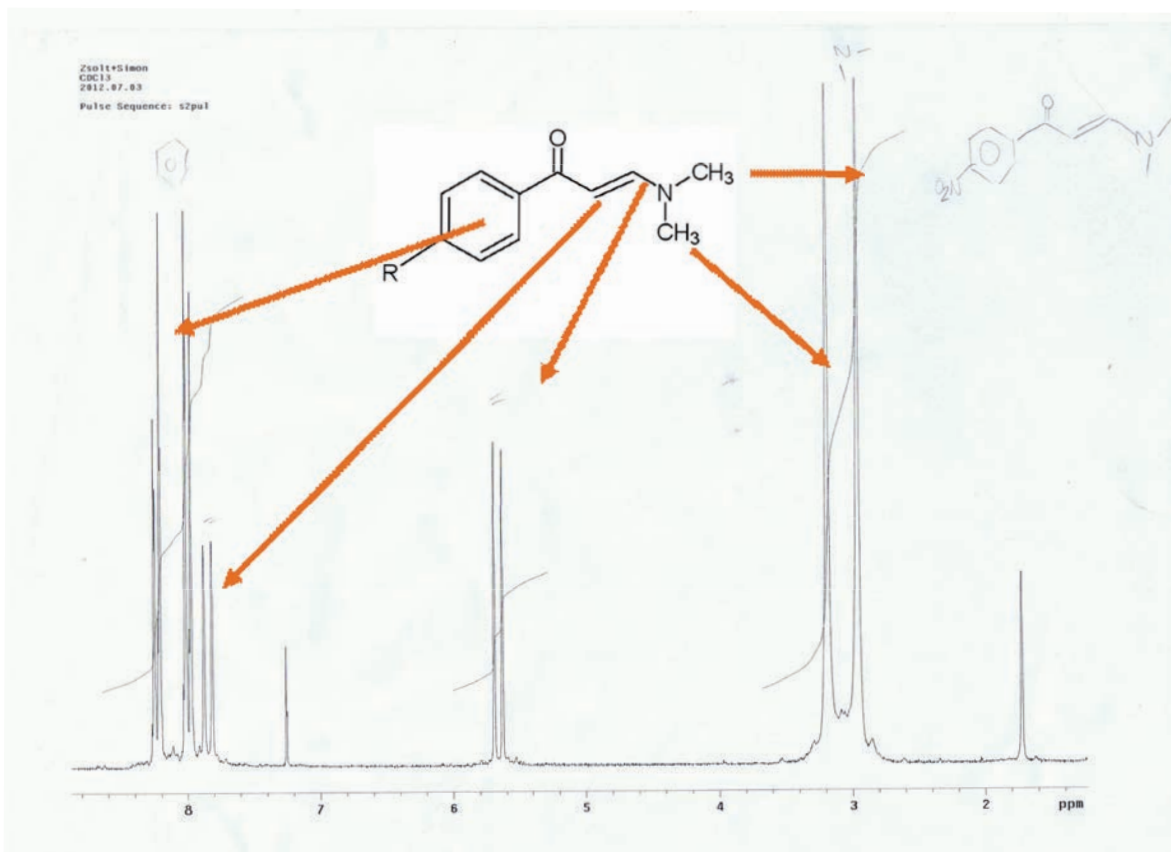
Hogy melyik jel melyik atomcsoporthoz tartozik, azért következtethető ki, mert az adott csúcs integrálja, azaz a grafikon alatti területe egyenesen arányos az adott környezetben lévő



NMR-cső



NMR-készülék



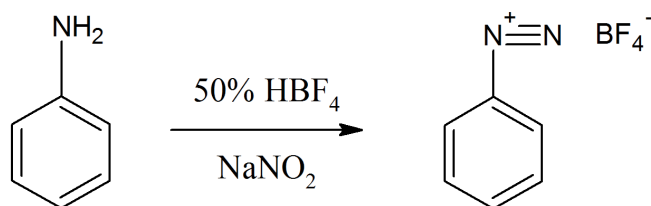
Az enamin HNMR spektruma

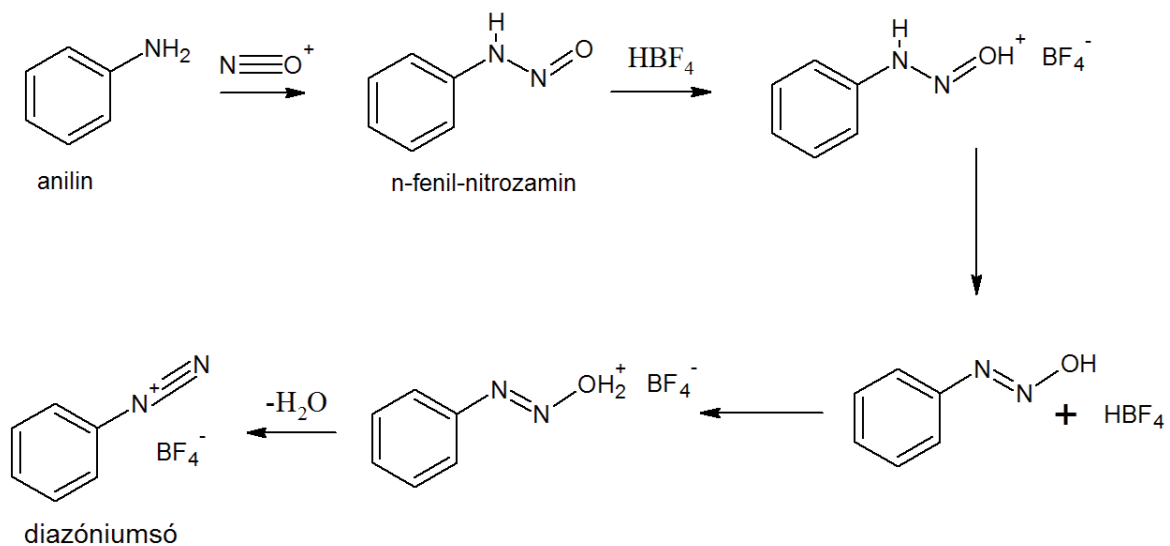
H-atomok számával. Ezt a két metilcsoport jelénél figyelhetjük meg, 3 ppm környékén. Ezenkívül ha a jelet adó H-atomok mellett egy n db H-atomhoz kötődő atom van, akkor a jelünk n+1 részre hasad. A hasadás szépen megfigyelhető a kettős kötésnél lévő H-atomok jelén (~5,6 ppm és ~7,8 ppm). A jel csúcsának elhelyezkedése pedig a környezetében lévő elektronegativitástól függ: A két metilcsoport a nagy elektronegativitású nitrogénatom miatt elektronszegény környezetben van, ezért 3 ppm-nél látszik. Ugyanez figyelhető meg a kettős kötésnél lévő H-atomoknál: A N-atom miatt szintén elektronszegény H-atom jele 5,6 ppm-nél, de az elektronszegényebb környezetű, másik H-atom jele csak 7,8 ppm-nél látszik, vagyis nagyobb jeletolódást okoz. Az aromás gyűrűhöz kapcsolódó H-atomok a legelektroszegényebbek. A 7,2 ppm-nél látható kicsi kiugrást a deuterokloroform hidrogén-szennyeződése okozza.

2. lépés: Diazóniumsó-reagens előállítás

A további munkához szükség volt egy reagensre, amit mi magunk állítottunk elő. A molekula végső szerkezetében látható cinnolin-gyűrű kialakítását egy diazóniumsó addíciónálása tette lehetővé. Ezt anilinnél kiindulva hoztuk létre nátrium-nitrit és tetrafluorobór-sav vizes oldatával.

Az anilin magában rosszul oldódik vízben, de mivel hideg tetrafluorobór-savat adtunk a rendszerhez, anilínium-tetrafluoroborát ionvegyület keletkezett, ami már jól oldódik vízben, lehetővé téve a reakciót. Elkészítettük nátrium-nitrit vizes oldatát, ezt is behűtöttük, majd óvatosan hozzácsepegtettük a korábbiakhoz, vigyázva, hogy ne melegedjen fel. A reakció jégfürdőben ment végbe 0°C körüli a hőmérsékleten. Ennek az az oka, hogy a diazóniumsó hőre érzékeny, a nitrogénatomokat N₂-gáz formájában hajlamos elveszíteni.





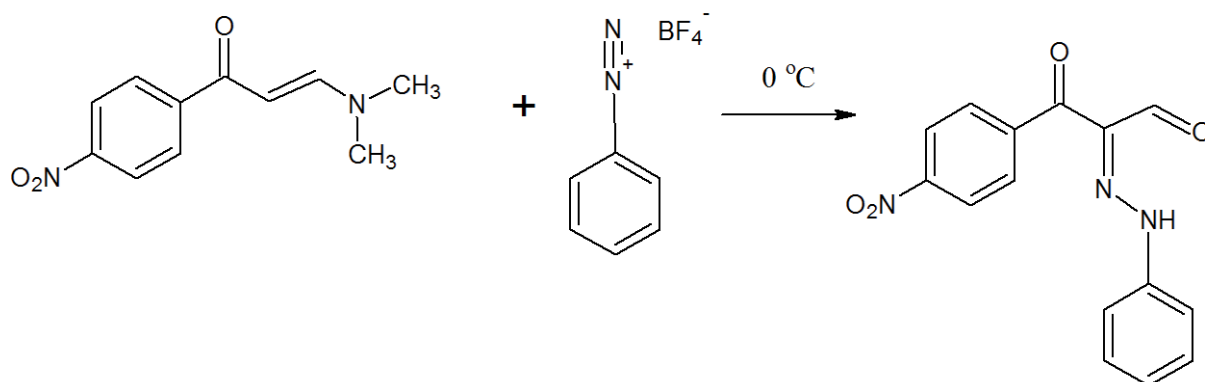
A reakció mechanizmusa^[2]:

- 1, A tetrafluorobórsav erős sav ($K_s \approx 2,51$)^[3], így a NaNO_2 -ből salétromossavat ($K_s \approx 5,13 \times 10^{-4}$)^[4] szorít ki: $\text{NaNO}_2 + \text{HBF}_4 = \text{NaBF}_4 + \text{HNO}_2$.
- 2, Savas környezetben a salétromossav protonálódik (a), vízkilépés közben nitrozónium-kation keletkezik belőle (b):
(a): $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{NO}_2^+$; (b): $\text{H}_2\text{NO}_2^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}^+$
- 3, A nitrozónium-kation reagálni tud az aminocsoporttal a következőképpen^[5]:

A termék egy halvány rózsaszínű por lett, amit üvegszűrőn leszűrtünk, és hideg vízzel tisztítottunk. A hőbomlást elkerülendő, felhasználásig hűtőben tároltunk.



Diazónium-tetrafluoroborát



3. lépés: A diazóniumsó addíciója

A diazóniumsó az enaminnal található pi-kötésre addíciónálható, így kerül a molekulába a két nitrogénatom és egy aromás gyűrű.

Ehhez 8,17 mmol (1,8 g) enamint etanolban oldottunk, majd ekvivalens mennyiségű (1,57 g) diazóniumsó etanos-vizes szuszpenzióját csepegtetőlécséren keresztül lassan hozzáadagoltuk. Az elegyet acetonos fürdőbe mártottuk, amit szárazjéggel hűtöttünk 0°C-ra. A dimetilaminocsoport eközben formilcsoporttá oxidálódott, a diazóniumsó pedig felnilhidrazono-csoportként a molekulához kapcsolódott.



A 3. lépés

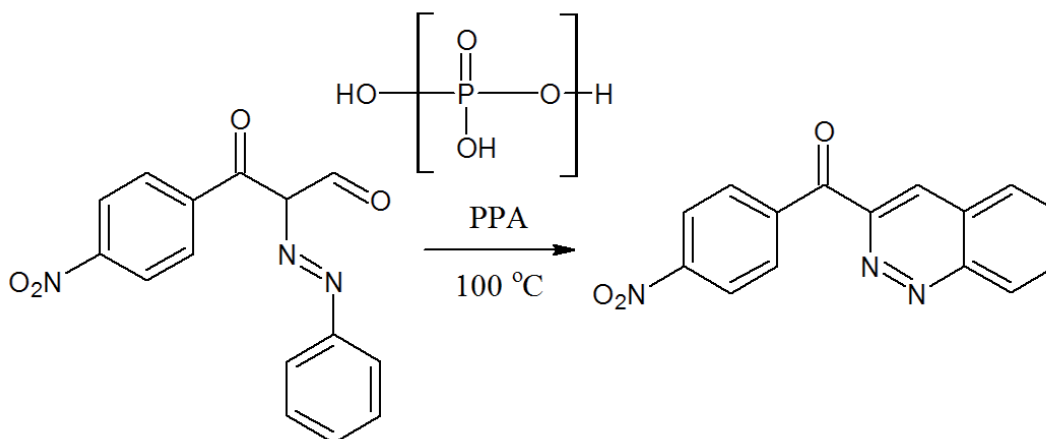


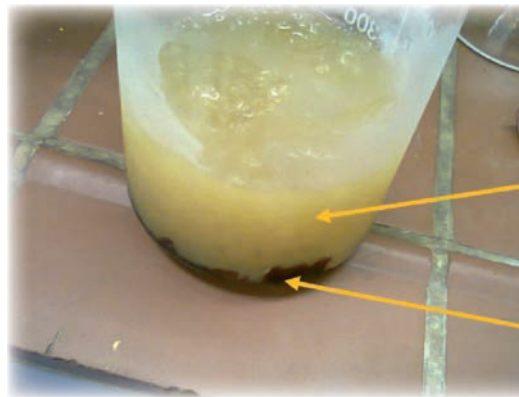
A 3. lépés eredménye

A csepegtetőlécsérben látható barnás elszíneződést a maradék salétromosav bomlásakor keletkező nitrózus gázok okozták. Az elegyet nem refluxáltattuk, hiszen 0°C-on az oldószer párolgása minimális. Az átalakulás mértékét vékonyréteg-kromatográfiával ellenőriztük. A reakció befejeztével sárga színű kristályos anyag vált ki, amit üvegszűrőn leszűrtünk és hideg etanollal mostunk. A vegyület irodalmi olvadáspontja 173-175°C^[1].

4. lépés: A gyűrűzárás

A vegyületünket ezután polifoszorsav (PPA) katalizátor jelenlétében kb. 1 órán keresztül 100°C-on kevertettük. A polifoszorsav egy átlátszó, rendkívül viszkózus anyag, mely ortho-foszorsav molekulák tucatjainak polikondenzációjával jön létre. Viszkozitását ezeknek a viszonylag hosszú molekulaláncoknak a viselkedésére vezethetjük vissza, mert könnyen egymásba gabalyodnak.





Jégfürdő

Végtermék

Melegítés

A reakció befejeztével az anyagunk egy sűrű, fekete massa lett, amit először jeges fürdőbe helyeztünk.

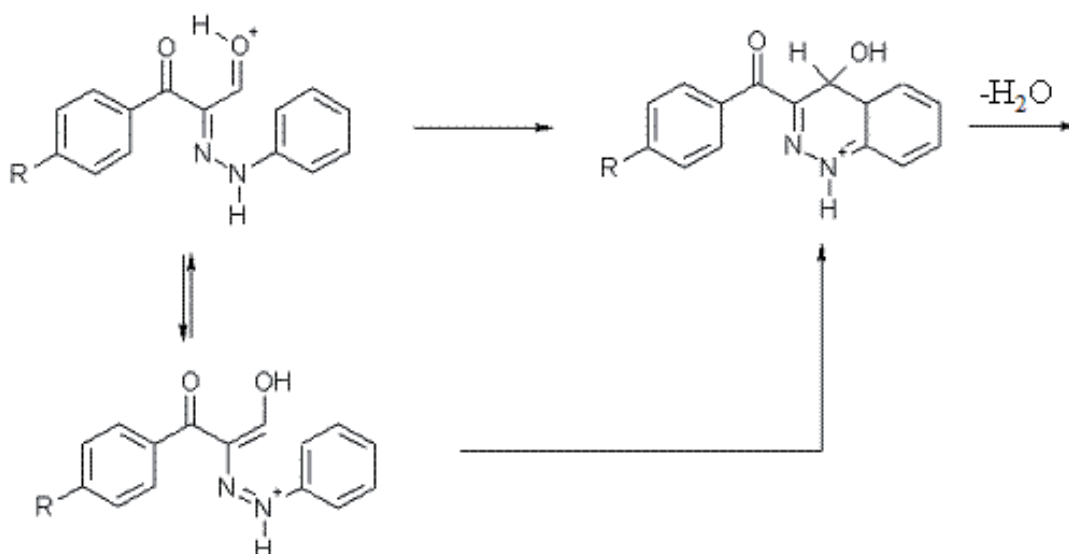
Savas közegben protonálódni tud a formilcsoportban lévő oxigénatom, majd ez az átmeneti molekula a kötések átrendeződésével vagy közvetlenül zárul gyűrűvé, vagy egy egyensúlyi átalakulás során még egy köztes lépcső van. Akármelyik úton történik is, a keletkezett vegyületből víz lép ki. A N-atomhoz kapcsolódó proton és az OH csoport leszakadásával a kötések újra átrendeződnek, és így meg is kaptuk a végterméket.

Ebből a sok szennyeződést tartalmazó elegyből a vegyületünket nem sikerült

kikristályosítani, így oszlopkromatográfiával tisztítottuk. Az eljárás lényege, hogy egy üvegoszlopot megtöltöttünk finom szemcsésű szilikagéllal (ez a kromatográfia álló fázisa), amit átittattunk a használni kívánt oldószerrel. Ez esetünkben hexán és etil-acetát 5:1 térfogatarányú keveréke volt (ez pedig a mozgó fázis). Ezután az anyagunkat a szilikaoszlop tetejére töltöttük, lehetőleg minél vékonyabb rétegben.

A cső végébe vattát helyeztünk, így megakadályozható a szétválasztandó elegy felkeveredése. A csapot megnyitottuk, így az oldószer lassan elkezdte átmosni az anyagot a kromatográfias oszlopon. A különböző vegyületek eltérő mértékben hajlamosak adszorbeálódni

A gyűrű záródásának mechanizmusára a következő magyarázatok lehetségesek^[1]:





Szilikagéllal töltött üvegoszlop

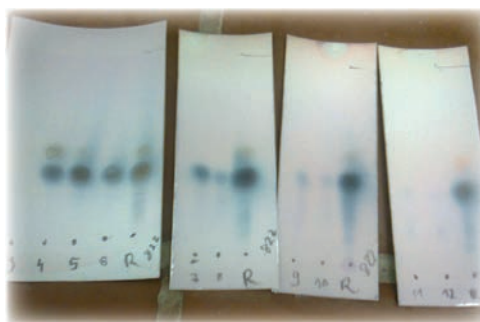
(és deszorbeálódni) a szilikagél felületére (és felületéről). Minél könnyebben kötődik (adszorbeálódik) egy molekula a szilikagélhez, illetve minél nehezebben mosódik le (deszorbeálódik) a szemcsék felületéről, annál több idő kell, hogy végighaladjon az oszlopon. Ennek megfelelően minél polárisabb egy vegyület, annál később jelenik meg az oszlop végén. A lecsöpögő folyadékból kb. 50 ml-es frakciókat gyűjtöttünk. A frakciók tartalmáról vékonyréteg-kromatográfiával nyerhünk információt. Azok a részletek, amelyekben a termékünk foltja látszik, bepárlásra kerültek.

A termék vizsgálata

A vegyület szerkezetét NMR-spektruma igazolja. Egy markáns jel látszik kb. 2,5 ppm-nél. Ennek az oka, hogy a vegyület nem jól oldódott kloroformban, ezért deuterált dimetil-szulfidot ($D_3C-SO-CD_3$) kellett használni. A látható jel a DMSO metilcsoportjának a jele, ami az oldószer deutériumvesztésének a következménye. A többi jel az elektrondús aromás tartományban látható, ami igazolja a várt molekulaszervezetet. Olvadáspontjának vizsgálatára sajnos a tábor ideje alatt nem volt már lehetőség, a szakirodalomban^[1] 210-212°C a mért érték.



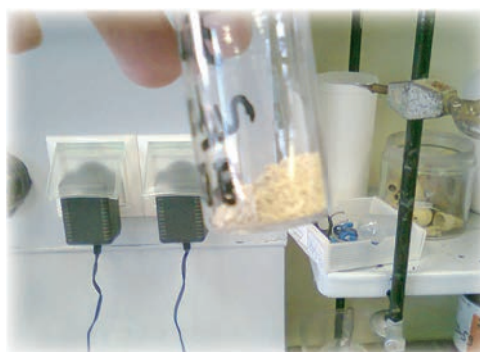
Frakciók számozott lombikokban



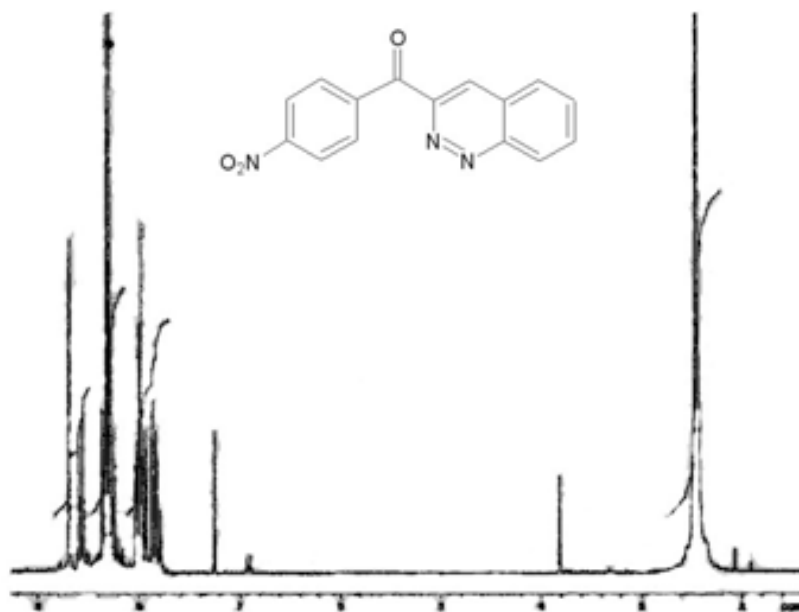
Szétválasztott frakciók VRK-lapokon. (Csak illusztráció, a lapok egy másik kísérlet során készültek, és ánizsaldehiddel lettek előhívva)



A megfelelő frakciók bepárlásra kerültek



A végtermék tiszta állapotban 3-(4-nitrobenzoil) cinnolin



A végtermék NMR-spektruma

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk megköszönni témavezetőnknek, Dr. Kovács Péternek, hogy ilyen sok tudományos élménnyel és ismerettel gazdagodtunk, valamint Hanekné Antal Gabriellának a türelmet és a rengeteg segítséget, amit a labor munka során kaptunk tőle. Köszönet illeti továbbá Lendvayné Győrik Gabriellát, a tábor szervezésében végzett áldozatos munkájáért, valamint az MTA Természettudományi Kutatóközpontot a

lehetőségért, hogy részt vehettünk az AKI kíváncsi kémikus kutatótáborban.

Felhasznált irodalom

- [1] N. A. Al-Awadi: *Efficient synthesis of 3-arylcinnolines from aryl methyl ketones*, *Tetrahedron* 57 (2001) 1609-1614
- [2] Dr. Lempert Károly: *Szerves kémia* 424. oldal
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/HBF4>
- [4] http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf

Ionos folyadékok előállítása és felhasználása

Hertner András

III. Béla Gimnázium, Művészeti Szakközépiskola és Alapfokú Művészetoktatási Intézmény, Zirc

Rozsnyik Szabolcs

Bolyai Tehetségondozó Gimnázium és Kollégium, Zenta, Szerbia



Az ionos folyadékokról általában

Ionos folyadékoknak azokat a sókat nevezzük, amelyek olvadáspontja alacsonyabb mint 100°C. Bár már az 1900-as években is állítottak elő ionos folyadékokat, a komolyabb kutatások csak 1990 után kezdődtek meg. Ionos folyadékokat például elektrolitokként, kenőanyagokként vagy üzemanyag adalékként alkalmazzák az iparban. Ezen kívül különböző kémiai szintézisekben is felhasználásra kerülnek, valamint katalizátornak is alkalmasak.

Az ionos folyadékok felhasználhatók szerves és szervetlen vegyületek, illetve fém-és biokatalizátorok oldására is. Emellett jellemző rájuk az alacsony gőznyomás, melynek következtében alig párolognak. Ezen tulajdonságaik miatt

alkalmasak lehetnek arra, hogy egyes területeken felváltsák az illékony oldószereket, melyek erősítik az üvegházhatás jelenségét, és hozzájárulnak a nyári vagy Los Angeles típusú szmog kialakulásához.

Az általunk előállított ionos folyadékok

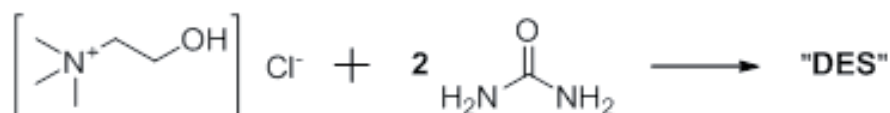
A nyári munkánk alatt két ionos folyadékot állítottunk elő, amelyekre a szakirodalom DIMCARB és DES néven utal.

DES

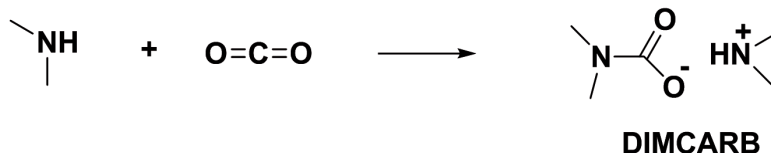
A DES (Deep Eutectic Solvent) különlegessége, hogy két, szobahőmérsékleten szilárd anyagból lehet előállítani. Az egyik a karbamid, melynek olvadáspontja 134°C, a másik pedig a kolin-klorid, melynek olvadáspontja 301°C. A két anyagot rotációs vákuumbepárló készülékben 50°C-on, vákuumban kevertettük, majd 10-15 perc elteltével a két szilárd anyag elkezdett cseppfolyósodni. Körülbelül háromnegyed óra elteltével a keletkező anyagot kivettük a készülékből, és egy viszkózus folyadékot kaptunk (1. kép). Az eljárás közben nem történt kémiai reakció, nem is keletkezett új anyag, hanem csak egy megfelelő összetételű elegy (2. kép). Ez azonban már más fizikai tulajdonságokkal rendelkezik, mint az egyes összetevők külön-külön. Az így nyert anyag szobahőmérsékleten napokig folyékony marad, ám 2-3 nap elteltével visszaszilárdul. Mindezek ellenére



1. kép DES keletkezése



2. kép A DES előállításának egyenlete



3. kép A DIMCARB előállításának reakcióegyenlete

az ionos folyadékok közé sorolható, hiszen jóval 100°C alatt (kb. 60°C-on) ismét folyékony halmazállapotúvá válik.

DIMCARB

A DIMCARB-ot több vizsgálatnak vetettük alá mint a DES-t. A DIMCARB két gáz, a dimetil-amin és a szén-dioxid reakciójából keletkező ionos folyadék. A reakció a 3. ábrán látható reakció egyenlet alapján játszódik le. A DIMCARB-ot két módon is előállítottuk. Először a dimetil-amin sójából, a dimetil-amin-hidrokloridból, majd a dimetil-amin 40%-os vizes oldatából. A szintézishez használt eszközök mindkét esetben hasonlóak (4. kép).

Az első lombik (1) kálium-hidroxidot tartalmazott. Erre csöpögtettük egyik esetben a dimetil-amin-hidrokloridot, a másik esetben a dimetil-amin vizes oldatát. Amikor a kálium-hidroxid elkezdett oldódni a vízben, felszabadult a dimetil-amin, ami gázhalmazállapotban egy gumicsövön keresztül (2) egy kálium-hidroxiddal töltött csőbe került (3). A kálium-hidroxid azért fontos, mert az ionos folyadékok tulajdonságait nagymértékben befolyásolja azok víztartalma, így az az optimális, ha minél kevesebb vizet tartalmaznak. Mivel a kálium-hidroxid higroszkópos, ezért a dimetil-ammal érkező vízpárát kiszűri. A gumicsövön (4) keresztül távozó már vízmentes gáz egy gyújtólombikba (5) került, amelyet egy acetonszárazjéges fürdőbe (6) tettünk, így a hőmérséklete ~78°C. A lombikba egy darab szárazjegyet (szilárd szén-dioxid) helyeztünk el. Az edényt körülvevő fürdő alacsony hőmérséklete megakadályozta a szárazjég gyors szublimációját, ám a folyamat kis mértékben mégis lejátszódott,

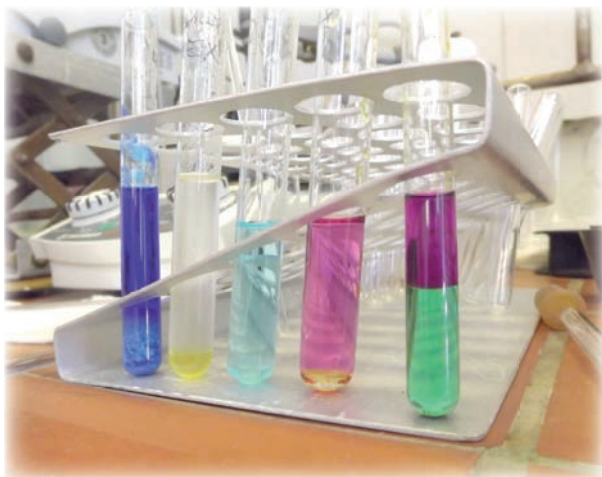
így a lombikot szén-dioxid töltötte meg, amivel az érkező dimetil-amin reakcióba lépett. A keletkező DIMCARB az alacsony hőmérséklet miatt az üveg-edény falán kondenzálódott. A gyújtólombikon lévő kálium-hidroxiddal töltött cső (7) szerepe az volt, hogy megakadályozza a túlnyomás kialakulását, de kizárja a vízpárát. A folyamat végét az jelentette, ha az első lombikban az összes dimetil-amin felszabadult. A reakció gyorsítható a dimetil-amin ill. sója vizes oldatának melegítésével, hiszen a meleg folyadékokban kevésbé oldódnak a gázok.

Oldási teszt

Miután rendelkezünk elegendő DIMCARB-bal és DES-sel, oldódási próbákat végeztünk. Nem meglepő módon „a hasonló a hasonlóban” elv itt is érvényesült, és az ionos folyadékok a poláris oldószerekben (etanol, víz) jól, míg az apoláris oldószerekben (hexán) rosszul oldódtak.



4. kép A DIMCARB szintéziséhez használt berendezés



5. kép Oldódási kísérletek

Az oldószereket CuSO_4 -tal, illetve I_2 -dal színeztük, hogy láthatóak legyenek az esetlegesen létrejövő fázisok (5. kép). A próbák során a CuSO_4 reagált a DIMCARB-ban található aminnal, és $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ keletkezett (6. kép). Ebből levonható az a következtetés, hogy a DIMCARB nem használható rézvegyületek jelenlétében.

Extrakció

Az előállított ionos folyadékokkal nemcsak oldódási kísérleteket végeztünk, hanem végrehajtottunk velük szilárd-folyadék extrakciókat is. Ezek során DIMCARB-bal és szerves oldószerekkel növényi aromák extrahálását kíséreltük meg közismert fűszerekből. Oldószernek DIMCARB-ot, dietil-étert, azaz hétköznapi nevén étert, és etil-acetátot használtunk. Az extraktumokat ánizsból, kávéból, vaníliából és szerecsendióból készítettük, valamint szegfűszeggel végeztük el a legtöbb vizsgálatot, ezt ugyanis mindhárom oldószernel extraháltuk, hogy összevethessük az eredményeket.

A folyadék-szilárd extrakciókat kétféleképpen hajtottuk végre, egyrészt hagyományos, keveréses-szűrési módszerrel, másrészt pedig folyamatos módon, úgynevezett Soxhlet-extraktor (7. kép) segítségével. A Soxhlet-extraktor tartozéka egy gömblombik, amelyben az oldószert helyeztük el, erre a lombikra helyeztük rá magát az extraktort, végül pedig egy hűtőberendezés került a szerkezetre. Az extraktorba egy papír hüvelybe helyeztük esetünkben az összezúzott fűszereket, majd egy CaCl_2 -dal töltött csövet tettünk a hűtőre, ami megakadályozta, hogy a levegőből víz vagy egyéb szennyező anyag kerüljön a rendszerbe,

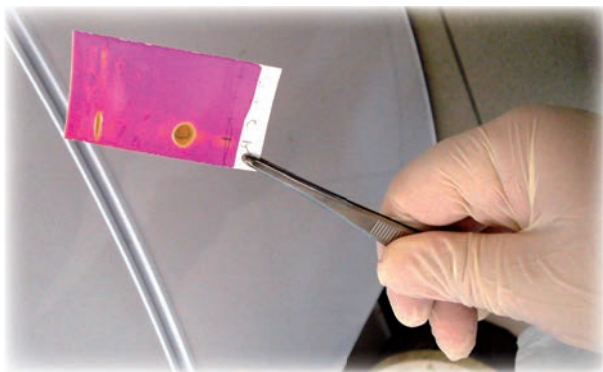


6. kép Réz-ammónia komplex

de lehetővé tette a gázok áramlását. Az extraktor összeállítás után elkezdtük melegíteni az oldószert, amely elpárologva a hűtőberendezésbe jutott. Itt kondenzálódott, majd visszacsepegett a szilárd anyagra, és kioldotta belőle a kívánt illatanyagokat. Fontos része a rendszernek a szifon, amin keresztül az oldat visszakerült a gömblombikba, ezáltal egy körfolyamat kezdődött meg. Ennek előnye, hogy viszonylag kis mennyiségű oldószernel hatékony extrakciót lehet végezni.



7. kép Soxhlet-extraktor a hűtőberendezés nélkül

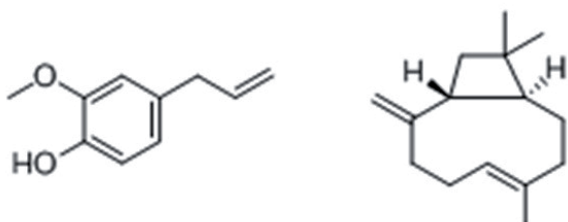


8. kép Kálium-permanganáttal előhívott VRK lap

Extraktumok vizsgálata

1. VRK (vékonyréteg kromatográfia)

A vékonyréteg kromatográfia segítségével a kapott anyagokról el tudtuk dönteni, hogy azok hány komponenst tartalmaznak. Először az oldatokat bepárooltuk rotációs vákuumbepárló berendezéssel, majd feloldottuk őket etil-acetátban. Ezután futattuk őket a VRK lapokon, amelyek tulajdonképpen vékony alumíniumlemezek, amelyeknek az egyik fele poláris szilikagéllel van bevonva. A futtatás során etil-acetát-hexán oldószer elegybe helyeztük a VRK lapok alját. A kapilláriserők hatására az oldószer „felkúszott” a lapon, „magával sodorva” az oldott anyagokat is. A futtatás után a mintában lévő anyag komponensei a polaritásuktól függően különböző helyen helyezkedtek el a lapon, de ahhoz, hogy ezek láthatóvá váljanak, elő kellett hívni őket kálium-permanganát oldattal (8. kép). A VRK működési elve lego emberkével szemléltethető: a vízparton vannak „normálkező” (poláris) és hibás kezű (apoláris) lego emberek, ha az ár elviszi őket, akkor a normál kezűek hamarabb tudnak megkapaszkodni, így a parthoz közelebb lesznek, mint hibás társaik. A



9. kép Az eugenol (balra) és a kariofilin (jobbra) szerkezete

VRK lapon ennek megfelelően a polárisabb vegyületek a kiindulási ponthoz közelebb, míg az apolárisabbak távolabb helyezkednek el.

A szegfűszeg extraktumban a VRK során ultraibolya fény alatt, és előhívva is, kiválóan észlelhető volt két folt. A két folt két anyagnak feleltethető meg. Ebben a konkrét esetben a két anyag a szegfűszeg illatanyagának két komponense, a kariofilin és az eugenol volt (9. kép).

2. Flash-kromatográfia

A következő feladunk az volt, hogy a két összetevőt egymástól elválasszuk, hogy aztán a kapott anyagokat megvizsgálhassuk tömegspektrométerrel. A szétválasztáshoz flash-kromatográfias módszert használtunk, aminek működési elve ugyanaz, mint a VRK-é, de itt nagyobb mennyiségű anyagot tudunk egymástól elkülöníteni. Egy magas üvegszűrőben (oszlop) lévő szilikagélre rétegeztük a bepároolt extraktumot, majd különböző arányú etil-acetát - hexán oldószer eleggyel mostuk ezt. A gyorsabb tisztítás érdekében vákuumot alkalmaztunk, így az oldószer hamarabb átért az oszlopon (innen ered a flash jelző). Az egyes mosások során keletkezett oldatokat külön gyűjtöttük. Ezek a frakciók már külön-külön tartalmazták a keresett vegyületeket. Az egyes frakciók összetételének ellenőrzéséhez szintén vékonyréteg kromatográfiát használtunk. Azt tapasztaltuk, hogy valóban csak egy komponens volt megtalálható egy-egy frakcióban, illetve többszöri (általában 4-5) átmosás szükséges ahhoz, hogy egy-egy komponens teljesen lemosódjon az oszlopról.

3. Gázkromatográfia és tömegspektrometria

Az extraktumok összetevőit a GC-MS rendszer segítségével határoztuk meg. A GC-MS rövidítés a gázkromatográf és a tömegspektrométer angol megfelelőinek nevéből származik (gas chromatograph - mass spectrometer). A gázkromatográf használatakor a vizsgálandó anyagból készült oldat elpárologtatva és nitrogén vivőgáz képezi a mozgó fázist, míg az álló fázis egy több méter hosszú kapilláris (oszlop) belső oldalán van. A vizsgált minta komponensei különböző szerkezetűek, polaritásúak és méretűek, ezért különböző mértékben kötődnek az állófázishoz, így más-más retenciós (visszatartási) idő

eugenol	dietil-éter	etil-acetát	DIMCARB
tömeg [%]	71,74	82,48	90,33

10. kép Extrakciós technikák hatékonyságának összehasonlítása

alatt jutnak át az oszlopon. A tömegspektrométer detektálja a gázkromatográfból érkező vegyületeket, és egy adatbázis alapján név szerint azonosítja őket. A mérés végén számunkra is értelmezhető kromatogramot és spektrumot készít az eredményekről. A kromatogramról látjuk, hogy hány komponens van a mintánkban, a tömegspektrumból pedig megtudhatjuk, hogy pontosan melyek ezek a vegyületek.

Eredmények és konklúzió

A különböző oldószerekkel szegfűszegből készült extraktumokban az eugenol tömegszázalékos előfordulását (10. kép) vizsgálva észrevettük, hogy a dietil-éterrel volt a legkevésbé hatásos az extrakció (eugenol: 71,74 m/m%), és a DIMCARB esetében sikerült a legnagyobb tömeg%-os arányt elérnünk (90,33%).

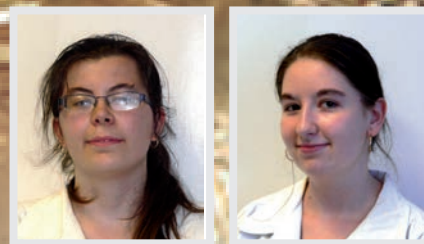
Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy az általunk vizsgált esetben a DIMCARB-bal tisztábban tudtuk kinyerni a kívánt anyagot, mint a hagyományos szerves oldószerekkel végzett extrakció esetén.

Köszönetnyilvánítás

Zárásként pedig szeretnénk köszönetet mondani témavezetőinknek: Szigeti Mariannak és Horváth Dániel Vajknak, Lendvayné Győrik Gabriellának, az AKI Kíváncsi Kémikus nyári tábor szervezőjének, valamint az MTA Természettudományi Kutatóközpont dolgozóinak, akik segítségével hozzájárultak a tábor létrejöttéhez, és hogy egy hetet igazi laborokban tölthettünk tudományos kutatómunkával.

A fotókat Szigeti Mariann és Hertner András készítették.

Szén-dioxid megkötő arany(I)tartalmú óriásmolekula előállítás



Gusztos Éva

Kiskunhalasi Református Kollégium Szilády Áron Gimnáziuma, Kiskunhalas

Vajas Dóra

Bessenyei György Gimnázium és Kollégium, Kisvárd

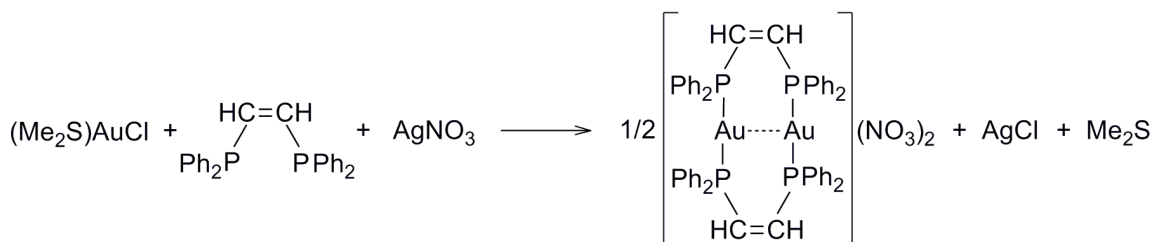
2012. július 1-7. között 22 másik diaktársunkkal együtt nekünk is lehetőségünk nyílt arra, hogy részt vegyünk az „AKI kíváncsi kémikus” elnevezésű kémiai kutatótáborban. Kutatásunkat az MTA Természettudományi Kutatóközpont Szerveskémiai Intézetének Szupramolekuláris Laboratóriumában Dr. Deák Andrea és Jobbágy Csaba vezetésével végeztük. A szupramolekuláris kémia, amelybe a táborban töltött idő alatt bepilantást nyerhettünk, minimum kettő molekulaegységből létrejövő, intermolekuláris erővel, összetartott óriásmolekulák keletkezésével és tulajdonságaival foglalkozik. A kémia ezen ágazata még elég fiatal, meghatározásában nagy szerepet játszott Charles J. Pedersen, Donald J. Cram és Jean-Marie Lehn, akiket 1987-ben kémiai Nobel-díjjal jutalmaztak.

Az arany(I)tartalmú szupramolekulákban az arany(I) atomok között létrejövő aurofil $\text{Au}\cdots\text{Au}$ kölcsönhatások szokatlan molekulaszervezeteket

hozhatnak létre. Az aurofil $\text{Au}\cdots\text{Au}$ kölcsönhatás fogalmát 1988-ban Hubert Schmidbaur vezette be olyan kölcsönhatások jellemzésére, amelyekben a két arany(I) atom közötti távolság kisebb, mint az atomok van der Waals sugarainak az összege (3.65 Å). Az aurofil $\text{Au}\cdots\text{Au}$ kölcsönhatás erőssége a hidrogénkötés erősségével (29–50 kJ/mol) mérhető össze.

Célunk egy olyan arany(I)tartalmú óriásmolekulának az előállítása volt, amely képes megkötni, majd kiengedni szén-dioxidot anélkül, hogy kristályrácsa összeomolna. Az $[\text{Au}_2(\text{cisz-dppe})_2](\text{NO}_3)_2$ óriásmolekulát arany(I) és a cisz-dppe [cisz-1,2-bisz(difenil-foszfino)-etén] ligandum önszerveződési reakciójával állítottuk elő (1. séma). A sémában a Me metil (CH_3) csoportot, a Ph fenil (C_6H_5) csoportot jelent.

Ehhez először 0,10 g $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ -ot metanolban oldottunk, majd 0,134 g cisz-dppe-t adtunk hozzá, ekkor az oldat színe zöldes-sárgává



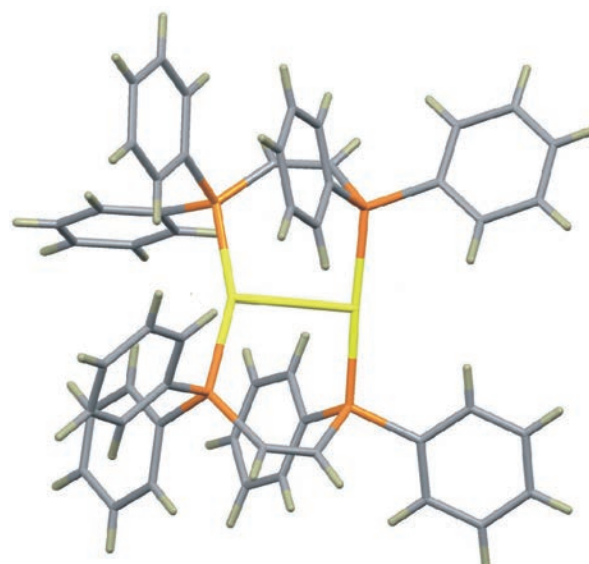
1. séma Az $[\text{Au}_2(\text{cisz-dppe})_2](\text{NO}_3)_2$ óriásmolekula előállítása

változott, ezzel jelezve, hogy ligandum a foszforon keresztül csatlakozott a visszamaradt AuCl-hoz. Hogy a kívánt molekula létrejöjjön, el kellett távolítani a Cl⁻ iont a molekulából, ezért 0,057 g AgNO₃-t adtunk az oldathoz, ami fehér AgCl csapadék kiválását eredményezte. Így újabb cisz-dppe ligandum kapcsolódhatott az arany(I)-hoz. Két óra keverés után az elegyhez celitet (finomra tört kovaföld, melyet az adott oldószerben nem oldódó, kis szemcseméretű szilárd anyagok oldatból való eltávolítására szolgál) adtunk, és az AgCl csapadékot leszűrtük. Az enyhén sárgás színű szűrletünkre óvatosan dietil-étert rétegeztünk, miközben az oldat felszínén lassan fehéres réteg jelent meg, később már kristályszemcskéket is láthattunk. Másnapra az oldatból kiváltak az [Au₂(cisz-dppe)₂](NO₃)₂ komplex szintelen, hosszúkás kristályai (1. ábra).



1. ábra

Hogy a létrejött molekula térszerkezetét megismerhessük, témavezetőink egykristály röntgendiffrakciós méréseket végeztek rajta. A röntgensugarak nagyon kis hullámhosszú (1-100 Å), nagy energiájú elektromágneses hullámok, amelyeket röntgenszó segítségével hoznak létre. A vizsgálat során a vegyület egy alkalmas egykristályára röntgensugarat bocsátanak, ez az atomok elektronfelhőjén rugalmasan szóródik. A sugár hullámhosszának nagyságrendje megegyezik az atomok, molekulák távolságával a kristályrácsban, így interferencia jön létre. Az egykristály röntgendiffrakciós mérésekből meghatározható az anyag kémiai összetétele, az atomok kapcsolódási rendje (konstitúció), az atomok egymáshoz képest elfoglalt helyzete (konformáció) és tükörképi viszonyai (konfiguráció), valamint a pontos kötéstávolságok és kötésszögek is.



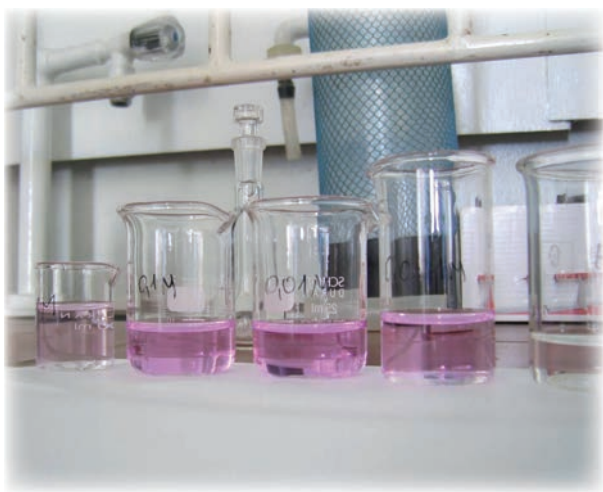
2. ábra Az [Au₂(cisz-dppe)₂]²⁺ kation térszerkezete. Arany: citromsárga, foszfor: narancssárga, szén: szürke, hidrogén: barna

Az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás eredményeit kiértékeljük és az találtuk, hogy a [Au₂(cisz-dppe)₂](NO₃)₂ molekula [Au₂(cisz-dppe)₂]²⁺ kationjában (2. ábra) a ligandumok foszforatomjaikon keresztül kapcsolódnak az Au(I)-ionhoz, és az általuk kialakított Au–P kötéstávolság 2,21 Å. A molekula foszforatomjai és az őket összekötő aranyatom közötti P–Au–P kötésszög 156,9°. Az aranyatomok közötti távolság 2,83 Å, mely rövidebb, mint a két aranyatom van der Waals-sugarainak összege (3,6 Å), ez pedig aurofil kölcsönhatásról árulkodik.

Az általunk előállított kétmagvú [Au₂(cisz-dppe)₂](NO₃)₂ óriásmolekulának a kristályrácsa nem tartalmaz nagyméretű pórusokat, azaz nemporózus szerkezetű. Ismeretes, hogy a porózus anyagok képesek csatornák vagy üregek segítségével más anyagok megkötésére, ezt úgy képzelhetjük el, mintha a szivacs felszívna a vizet. E tulajdonságuk miatt már régóta alkalmazzák őket gázok csapdázására és megkötésére. Mivel csak bizonyos méretű ionokat, molekulákat képesek megkötni, ezért jól használhatók ezek szűrésére is. A porózus anyagok egyik különleges csoportját alkotják a szerves fémhálók, amelyeket fémtartalmú szerves vegyületek és gázok tisztítására, illetve metán és hidrogén tárolására fejlesztettek ki. Ezen molekulák kristályrácsából gyakran az egykristályos jelleg megmaradása mellett távolíthatóak el a megkötött vendégmolekulák. A tudósok sokáig úgy gondolták, hogy a nemporózus anyagok nem képesek megkötni

vendégmolekulákat, ám Jerry L. Atwood és munkatársai bebizonyították, hogy a látszólag nemporózus anyagok is képesek erre, azaz porózus anyagokként viselkedhetnek. Ezekben a kristályrácsot alkotó molekuláknak – vagy egyes szerkezeti egységeinek – az összehangolt elmozdulásával, úgynevezett dinamikus kooperativitással átmeneti csatornák alakulnak ki, amelyekbe be tudnak épülni a vendégmolekulák. A vendégmolekulák távoztása után a dinamikus kooperativitással a molekula visszanyeri eredeti kristályszerkezetét, ezzel megtartva egy-kristály szerkezetét. Atwood és munkatársai bebizonyították, hogy például a p-terc-butil-kalix[4]arén kristályokban a terc-butil csoportok együttes forgása járul hozzá a bezárt vendégmolekulák kiengedéséhez.

A létrehozott $[\text{Au}_2(\text{cis-dppe})_2](\text{NO}_3)_2$ óriásmolekula egyik érdekes tulajdonsága, hogy nemporózus szerkezetű kristályrácsa képes arra, hogy CO_2 -ot kössön meg, és közben egykristály szerkezetét is megtartsa. Hogy mindezt jobban megfigyelhessük, az alábbi kísérletet hajtottuk végre. Az $[\text{Au}_2(\text{cis-dppe})_2](\text{NO}_3)_2$ komplexet vákuum alá helyeztük és melegítettük, hogy eltávolítsuk az esetleg megmaradt oldószermaradékokat. Egy órányi melegítés után a kristályokat eltávolítottuk a vákuumból. Szűrőpapírra csomagoltuk, majd nagynyomású szén-dioxidba helyeztük őket több órára. Ez idő alatt sem tétlenkedtünk, helyette 10 cm^3 1 mol/dm^3 -es

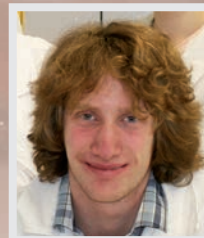
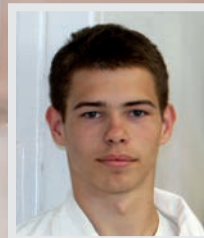
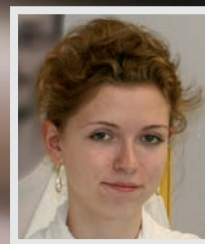
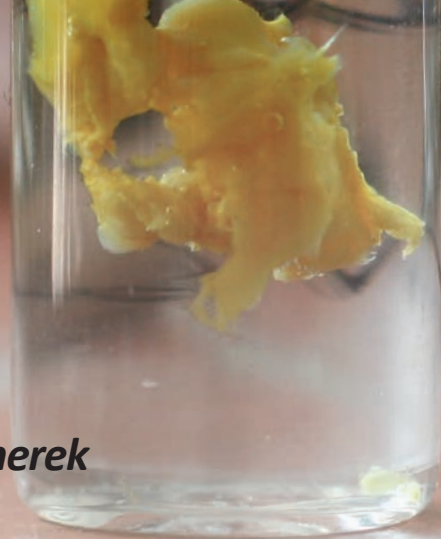


3. ábra

NaOH oldatot készítettünk, amelyet fokozatosan $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ -esre hígítottunk, és fenolftalein indikátort adtunk hozzá, ez fukszia színnel jelezte a lúgos kémhatást (3. ábra). A mintát a szén-dioxidból eltávolítva és a készített oldatba helyezve pezsgést tapasztaltunk, és az oldat elszíntelenedett. Ennek oka, hogy a $[\text{Au}_2(\text{cis-dppe})_2](\text{NO}_3)_2$ kristályok által megkötött CO_2 kiszabadulva a makromolekula kristályrácsából reakcióba lépett a vízzel, szénsav keletkezett, amely közömbösítette az oldatot. A kísérletből arra a következtetésre jutottunk, hogy ez a szupramolekula képes megkötni a CO_2 -ot, majd víz hatására képes azt kiengedni a kristályszerkezetéből. Hasonló jelenséget már a porózus bárium-1,3,5-benzéntrisulfonát kristály esetében is lejegyezték.

Bár a kutatások még csak rövid ideje tartanak, a nem-porózus anyagok területén elért eredmények a jövőben hozzájárulhatnak a specifikus és hasznos tulajdonságokat mutató kristályos anyagok tervezéséhez. Ezek segítségével például CO_2 -ot és más anyagokat köthetünk meg a levegőből, illetve a hidrogén nagyipari előállításánál a keletkező CO_2 tárolására is alkalmasak lehetnek.

A tábortól eltöltött idő mindkettőnk számára felejthetetlen élmény volt. A laborlátogatások során nem győztünk rácsodálkozni a különféle berendezésekre, folyamatokra. Miközben a laborunkat végeztük, bepillantottunk a kutatók munkájába, a mindennapjaikba. A megszerzett tudás és gyakorlat még a néha kényelmetlen védőfelszerelést is elfeledtette velünk. Egy kis ideig úgy érezhettük magunkat, mintha mi is kutatók lettünk volna. Nemcsak tudást és tapasztalatot, hanem barátokat is szereztünk a tábortól. Bár az ország különböző részeibe tértünk haza, ez az élmény mégis a mai napig összeköt bennünket. Örömmel mondunk köszönetet témavezetőinknek, Dr. Deák Andreának és Jobbágy Csabának, amiért ránk szánták az idejüket és figyelmüket, és amiért ilyen csodálatossá tették első kontárkodásunkat a laboratóriumban. A tábor megszervezéséért szeretnénk köszönetet mondani Lendvayné Dr. Győrik Gabriellának, hiszen nem jöhetett volna létre az ő tevékeny munkája nélkül.



Intelligens polimerek

Karajos András

Tatai Református Gimnázium, Tata

Takács Anikó

ELTE Apáczai Csere János Gyakorlógimnázium és Kollégium, Budapest

Tőke Péter

Árpád Gimnázium, Budapest

Varga Ferenc

Budai Középiskola, Budapest

Bevezetés

A polimerek nem mások, mint kis monomer egységekből kovalens kötéssel összekapcsolódott óriásmolekulák. A polimerek, műanyagok nagyon nagy szerepet játszanak az életünkben, ezt mindannyian tapasztalhatjuk. A palack, amikből iszunk polietilén-tereftaláttól (PET) készül, a polisztirolt (PSt) széleskörben használják szigetelésre, a padlóburkolatok sokszor poli-vinil-kloridból (PVC) készülnek, a konyhában az edények bevonata manapság már teflon, vagy megemlíthetnénk még a harisnyák alapanyagát a nyílont is.

Mit is takar az intelligens megnevezés?

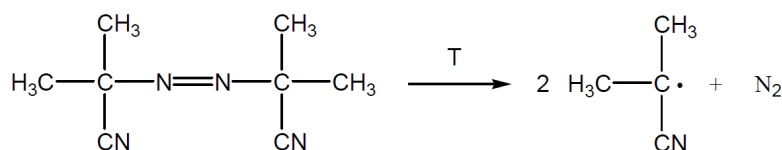
Az intelligens polimerek pillanatszerű, visszafordítható (reverzibilis) és nem lineáris reakcióval

érezik a környezet hatásait. Ilyen hatás lehet például a hőmérséklet, nyomás, pH stb. Jelen munka során a hőmérsékletérzékeny polimerek világába nyerhettünk betekintést.

Gyakorlati munka

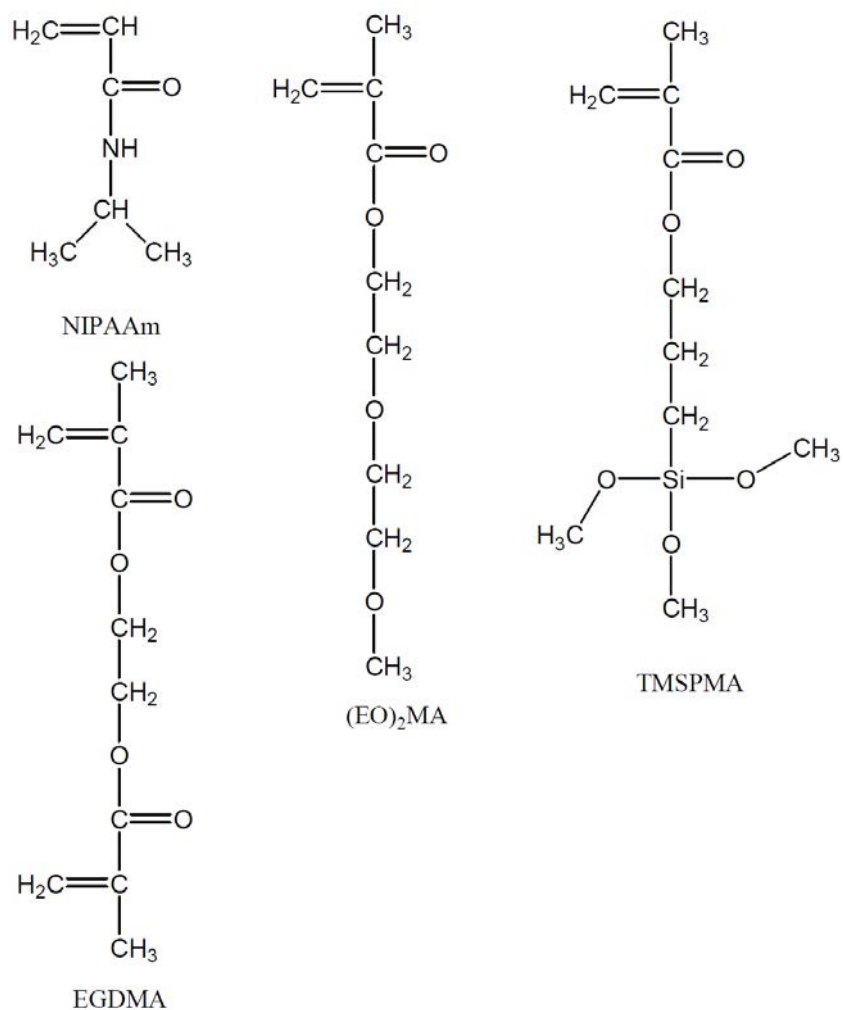
Anyagok előállítása

Az általunk előállított polimerek gyökös polimerizációval képződtek. A reakciót az iniciátor nevű anyag indítja meg, esetünkben az azo-bisz-izobutiro-nitril (AIBN), mely hő hatására bomlik, mint azt az 1. ábra mutatja. Az így keletkezett gyökök megindítják a láncnövekedést, mikor az iniciátorra rákapcsolódik egy monomer, arra egy újabb monomer, és így tovább. A reakció lánczáródással végződik.



1. ábra Az AIBN bomlása

A tábori munkánk során a következő monomerekkel dolgoztunk (2. ábra)

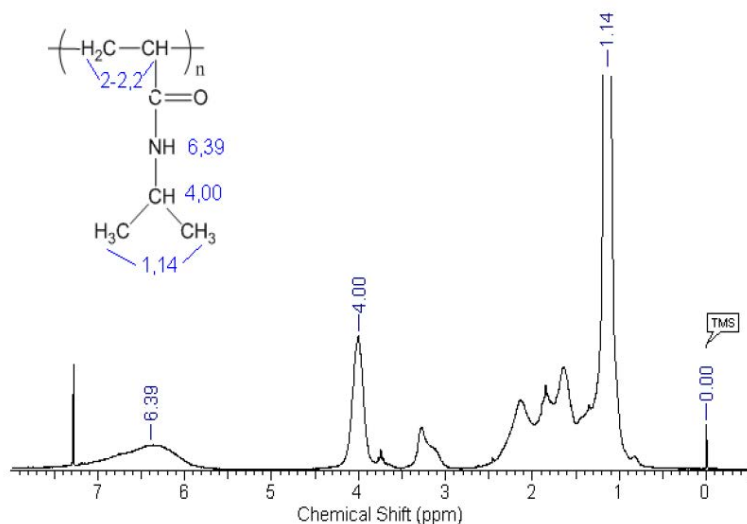


2. ábra N-izopropil-akrilamid (NIPAAm), dietilén-glikol-metil-éter-metakrilát ((EO)₂MA), (trimetoxiszilil)propil-metakrilát (TMSPMA), etilén-glikol-dimetakrilát (EGDMA)

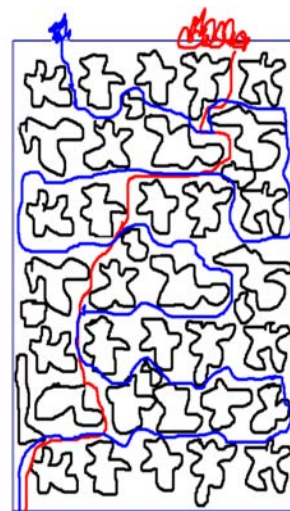
A szintézishez az előbbi monomereket egyedül (homopolimer) és együtt is (kopolimer) felhasználtuk az 1. táblázatban feltüntetett összetételekben.

Polimer minták	NIPAAm	(EO) ₂ MA	EGDMA	TMSPMA
1.	X			
2.		X		
3.	X			X
4.		X		X
5.		X	X	

1. táblázat Az előállított polimer minták összetétele



3. ábra A PNIPAAm $^1\text{H-NMR}$ spektruma



4. ábra GPC elve

A NIPAAm-ot tartalmazó mintákat tetrahidrofurán oldószerben $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on állítottuk elő, míg az $(\text{EO})_2\text{MA}$ -t tartalmazókat toluolban $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Az oldószerek felhasználás előtt abszolútizálva voltak. A reakcióidő minden esetben 12 óra volt és N_2 atmoszféra alatt dolgoztunk. A létrehozott polimeroldatot rotációs vákuumbepárlóval vagy kicsapással tisztítottuk, majd vizsgáltuk. Az 5. minta esetében egyből gélekhez jutottunk, mivel az EGDMA két olyan funkciós csoportot is tartalmaz, ami képes a láncokba épülni, így képes összekapcsolni a különböző láncokat.

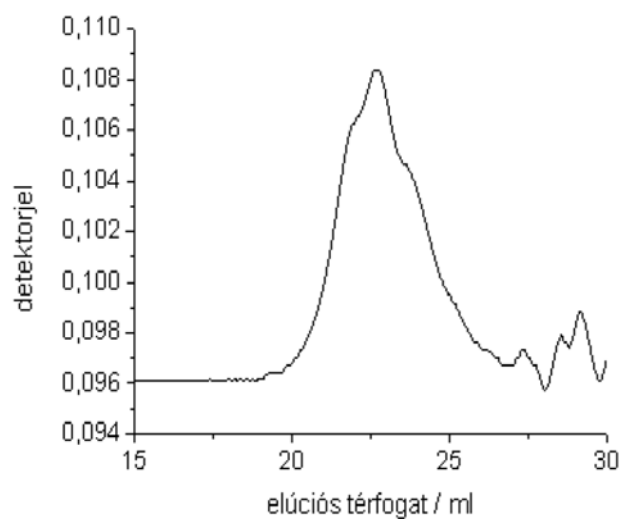
egy pumpa nyomja át a polimert, és először a nagyobb molekulák érnek az oszlop végére (piros), mert „kevesebb helyre férnek be” és így rövidebben, egyszerűbben haladnak. Ezután a kisebbek jönnek (kék), amelyek „több helyre beférnek”, így hosszabb úton érnek végig (4. ábra). Az 5. ábra mutatja az elúciós térfogat (polimeroldat azon térfogata, ami már átfolyt a GPC-n; ez arányos a molekulatömeggel) függvényében a mért detektorjelet (ami az adott molekulatömegű polimer molekulák számával arányos).

NMR-mérések

A nem géles polimerek szerkezetét proton mágneses magrezonancia spektroszkópia ($^1\text{H-NMR}$) segítségével ellenőriztük. Ez egy szerkezetazonosító módszer, ami azon alapul, hogy más kémiai környezetben a protonok máshogy adnak jelet, és több azonos proton pedig nagyobb jelet ad, a különböző anyagoknak tehát különböző spektrumaik lesznek. A 3. ábrán az egyik polimer $^1\text{H-NMR}$ spektruma látszik.

Gél permeációs kromatográfia (GPC)

Ez az analitikai módszer azon alapul, hogy nagy felületű porózus töltet van egy oszlopban, amin



5. ábra A $\text{P}(\text{EO})_2\text{MA}$ GPC kromatogramja



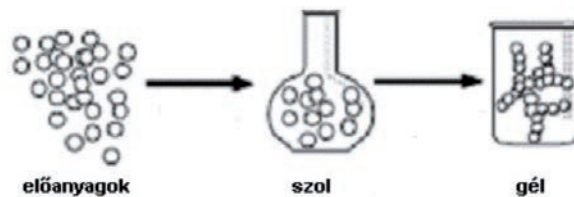
6. ábra Hőmérsékletérzékenység vizsgálata

Intelligens tulajdonság vizsgálata

A következő lépésben az előállított polimereknek vizsgáltuk a hőmérsékletérzékenységét. Itt a polimereket mintatartóba helyeztük és feloldottuk vízben. A mintatartókat meleg vízbe raktuk, és figyeltük a változást. Megfelelő hőmérsékleten (32-33 °C) a polimer hirtelen kicsapódott vizes oldatából. Hideg vízbe helyezve újra feloldódott. A folyamatot sokszor megismételtük (6. ábra).

A szol-gél módszer

A szol-gél módszerrel gélesítettük a TMSPMA-t tartalmazó polimerjeinket. A szol-gél módszer egy olcsó, egyszerű gélesítési folyamat, ahol szükség van savas vagy lúgos kémhatású katalizátorra. Az eljárásnál a kiindulási anyagoknak tartalmazniuk kell a megfelelő, szilícium tartalmú funkció csoportot. A kialakuló szilícium-oxigén kötéssel kapcsoljuk össze a láncokat. A 7. ábrán láthatjuk a gélesedés folyamatát. Ezt a már ismert módszert azzal újítottuk, hogy alkalmazásával a szerves kötések helyett szervesetlen kötésekkel kötöttük össze a meglévő polimer láncainkat. Ennek az



7. ábra A szol-gél módszer elve

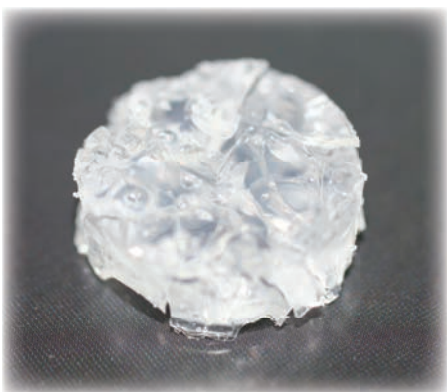
eljárásnak is köszönhető a polimer más megszo- kott polimerekhez képest történő eltérő viselke- dése. Referenciaként tetraetil-ortoszilikát (TEOS) géleket készítettünk a módszer ellenőrzése érde- kében. Oldószerként víz/etanol elegyet, katalizá- torként ecetsavat alkalmaztunk.

Miután a TEOS-ból sikerült gélét előállítanunk, vagyis a módszer működőképesnek bizonyult, a meglévő polimerekből is előállítottunk géleket. Itt a megfelelő mennyiségű polimert víz és etanol elegyében oldottuk, majd ecetsav katalizátort adtunk hozzá. 3 napot vártunk, majd az elkészült géleket (8. ábra) vizsgálatoknak vetettük alá.

Gélek vizsgálata

Azt tapasztaltuk, hogy a gélek vízben kevésbé, etanolban jobban duzzadtak. 0,001 mol/dm³-es koncentrációjú vizes és etanosos indikátor- oldatokba tettük a géleket. A felhasznált indikátorok a metilnarancs, a metilénkék, a brómklórfenol-kék, a kristályibolya és a brómfenolkék voltak.

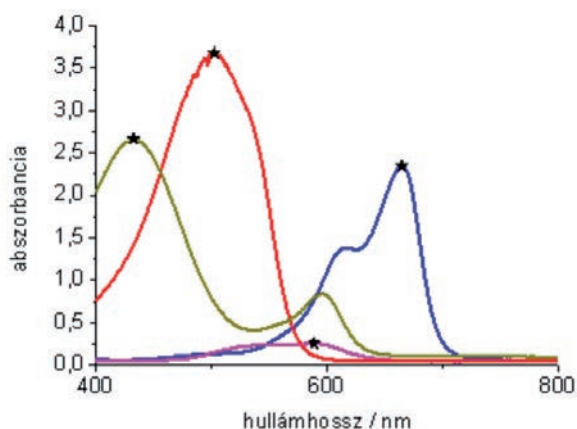
A gélek duzzasztást követő festék leadását látható spektroszkópiával vizsgáltuk (9. ábra).



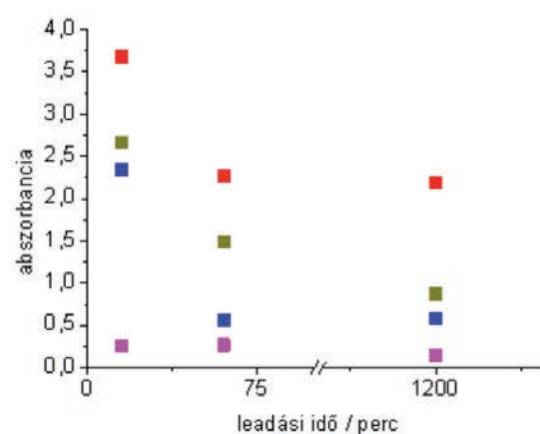
8. ábra Az egyik előállított géldarab



9. ábra Az elkészített indikátoroldatok



10. ábra A leadott indikátoranyagok maximális abszorbanciájának vizsgálata



11. ábra Az indikátoroldatok leadásának időbeli vizsgálata

Látható spektroszkópia

A látható spektroszkópia (VIS) úgy működik, hogy egy fényforrás különböző hullámhosszú fényel sugározza az anyagot, és a detektor a koncentrációval arányos fényelnyelését (abszorbanciáját) méri. A duzzadt géleket tiszta oldószerbe helyeztük, negyed óra elteltével az immár indikátoros vizet vizsgáltuk meg VIS spektroszkópiával, majd a polimergeleket ismét tiszta oldószerbe tettük, és egy óra után végeztünk VIS vizsgálatot, végül pedig 16 óra után ismételtük meg a mérést.

A 10-11. ábrán a mérési eredményeket látjuk. A 10. ábrán meghatároztuk a különböző indikátoroknak a maximális abszorbanciáját, majd a meghatározott értékeken mértük a 11. ábrán látható leadási profilt. Ezt különböző indikátorokkal, különböző géleket is megtettük, és

majdnem minden esetben azt tapasztaltuk, hogy a gélek 15 perc után sok, majd egyre kevesebb indikátort adnak le, de ez az érték még egy nap után is jelentős.

Összefoglalás

Munkánk során első lépésben hőmérséklet-érzékeny polimereket hoztunk létre. Ezen polimereknek vizsgáltuk a szerkezetét, molekulatömeg eloszlását és hőmérsékletérzékeny tulajdonságait. A polimerekből szol-gél módszerrel géleket hoztunk létre, melyeknek vizsgáltuk a duzzadást és különböző indikátor oldatok leadását.

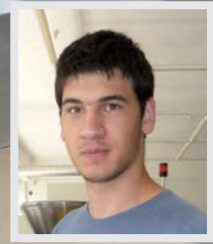
Megállapítható, tehát, hogy sikerült duzzadni képes szerves és szervetlen részecskéket egyaránt tartalmazó géleket létrehozni.



Köszönetnyilvánítás

Hatalmas örömünkre szolgált, és nagy megtiszteltetés volt, hogy részt vehettünk a táborban, köszönjük a lehetőséget az MTA TTK-nak.

Köszönjük témánk irányítását, az elméleti és a kísérleti munkában nyújtott sok segítséget Osváth Zsófiának és Szabó Ákosnak, a munka feltételeinek biztosítását pedig az SzKI Polimer Kémiai Osztályának, és vezetőjének Dr. Iván Bélának. Külön szeretnénk megköszönni Gabi néninek a tábor szervezését.



Polimer/lignin keverék előállítása és jellemzése

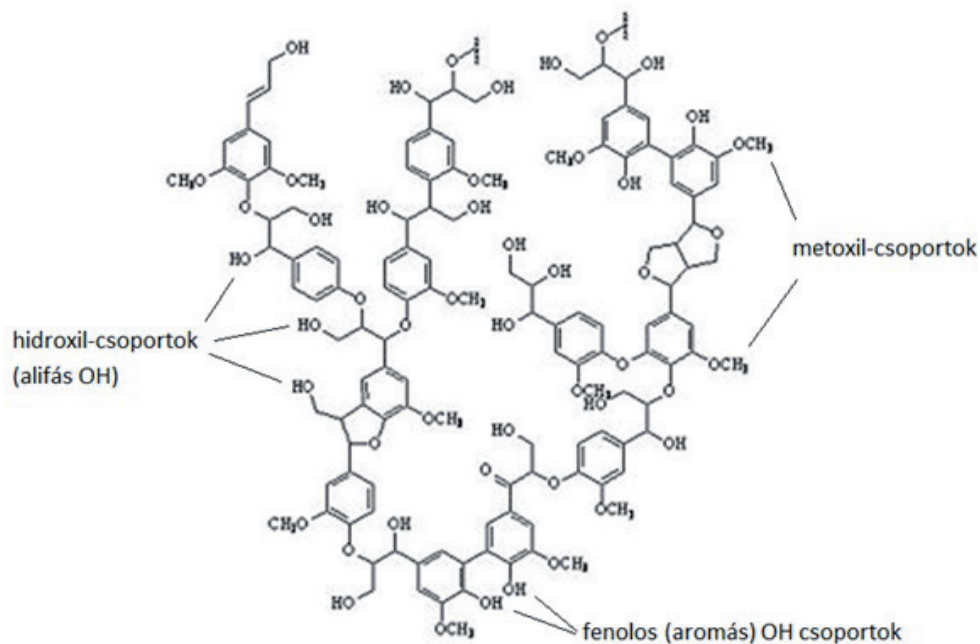
Gonda Imre

Szent István Gimnázium, Budapest

Idén nyáron egy fantasztikus hetet tölthettem el a MTA Természettudományi Kutatóközpont (TTK) „AKI kíváncsi kémikus” nyári kutatótáborában. A kutatásaim célja egy természetes alapú, biodegradálható műanyag keverék előállítása volt. Az ilyen típusú anyagokra azért van szükség, mert a hagyományos műanyagok alapjaként használt kőolajforrások kimerülőben vannak, és a műanyagok a hosszú lebomlási idő miatt

egyre nagyobb mennyiségben halmozódnak fel. Megoldásként megújuló, természetes alapú nyersanyagok felhasználása, illetve biodegradálható műanyagok előállítása, kutatása, fejlesztése merül fel.

A gyakorlat helyszínén (a BME és a TTK közös laboratóriumában) a korábban folytatott kísérletek szerint az eddigi polimer/lignin keverékek túl ridegnek bizonyultak, nagyon hamar eltörték. A ridegtörés csökkentette a keverékek

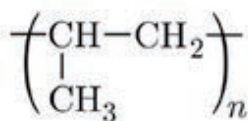


1. ábra Lignin általános szerkezeti képlete

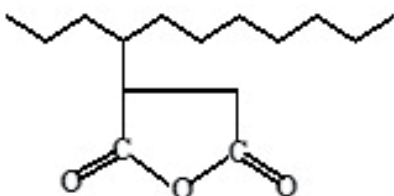
felhasználhatóságát. Ennek a problémának a kiküszöbölésére a keverékhez lágyítószerként vizet adtam. Elméletünk szerint a lignin OH csoportjai hidrogén hidat képeznek a vízzel, ezáltal csökken a lignin viszkozitása, csökken a szilárdsága, és nő a deformálhatósága.

De mi is az a lignin [1. ábra]? A lignin a természetben nagy mennyiségben előforduló, megújuló nyersanyagforrás, a cellulóz mellett a növények fő alkotórésze. A fa 20-30%-ban tartalmazza. A barna, amorf szerkezetű lignin kémiai szerkezete változó attól függően, hogy a világ mely tájáról származik, illetve lágyszárúból vagy fából nyerik-e ki. Ezek mellett függ az előállítási eljárástól, mely szerint négy fajta lignint különböztetünk meg: lignoszulfonát, organosolv lignin, kraft lignin és gőzrobbantott lignin. A lignin a legtöbb műanyaggal nem elegyíthető, gyenge határfelületi kölcsönhatások lépnek fel, ami kapcsolóanyaggal javítható. A kutatótábor alatt lignoszulfonáttal dolgoztam, amit kénsavas kezelés során nyernek ki faőrleményből. Jelenleg a lignint a papírgyártás és a biodízel előállítás melléktermékeként elégetik, ezért magasabb értékű felhasználása gazdaságilag is érdekes lenne.

A polimer/lignin keverékek előállításához a Tiszai Vegyi Kombinát által gyártott H 649 típusú polipropilént (PP) [2. ábra], Olaszországból származó, papírgyártás melléktermékeként keletkezett lignoszulfonátot és kapcsolóanyagként maleinsav-anhidriddel módosított polipropilént (MAPP) [3. ábra] használtam fel. Ez utóbbi úgy működik, hogy a MAPP polipropilénese fele az azonos polipropilénhez, a maleinsavas része pedig a ligninhez kapcsolódik másodlagos kémiai kötésekkel.



2. ábra PP



3. ábra MAPP



4. ábra Belső keverő - benne a PP(per)lignin keverék

Egy belső keverőben 190 °C-on a PP-t és a MAPP-t megömlesztettem, majd hozzáadtam a lignoszulfonátot, és 10 percig kevertettem 50 1/min fordulatszámmal. Összesen 10 kompozitot készítettem, mindegyiket 30 térfogat % lignoszulfonáttal, amelyek 0, 2,5, 5, 7 és 10 % vizet tartalmaztak [4. ábra]. A keverékekből



5. ábra Keverék préselése



6. ábra Próbatetek marása

ezután 190 °C-on 1 mm vastag lapokat préseltem [5. ábra], majd próbatesteket martam ki [6. ábra], melyeket mechanikai vizsgálatoknak vettem alá.

Ismeretes, hogy a belső keverőben fellépő nyomaték arányos a viszkozitással [7. ábra]. A feldolgozás során fellépő nyomaték a vártnak megfelelően, a víz hozzáadásával csökkent, vagyis a vizes keverékek viszkozitása kisebb lett. A víz lágyító hatása tehát megfigyelhető, de egy bizonyos határon túl növekvő mennyiségű víz hozzáadásával a viszkozitás már nem csökkent tovább.

A mechanikai vizsgálatok [8. ábra] során kiderült, hogy a szárított lignint tartalmazó minták gyengébb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a vizes ligninnel készített anyagok. Azt tapasztaltuk, hogy a víztartalom további növelésével a tulajdonságokban nincs jelentős változás. Az viszont megfigyelhető, hogy a kapcsolóanyag jelentősen megváltoztatja a tulajdonságokat [9. ábra].

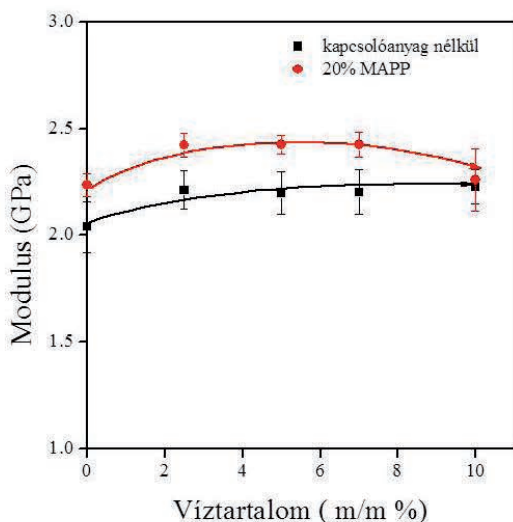
A vizsgálatok eredményét ezután a minták törési felületéről készült pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételekkel akartuk alátámasztani. A felvételek elkészítése előtt a mintákból vízzel kioldottuk a lignint, ezért a szemcsék helyén lyukak láthatóak. A képeken észrevehető, hogy a kapcsolóanyagot tartalmazó [11b. ábra] és az anélkül [11a. ábra] készült anyagok szerkezete lényegesen különbözik. Kapcsolóanyaggal jóval kisebb szemcsék és jobb homogenitás érhető el. A víz mennyiségének növekedésével szintén csökken a szemcseméret és nő a homogenitás mind kapcsolóanyag nélkül, mind MAPP jelenlétében, kapcsolóanyaggal azonban ez a hatás még



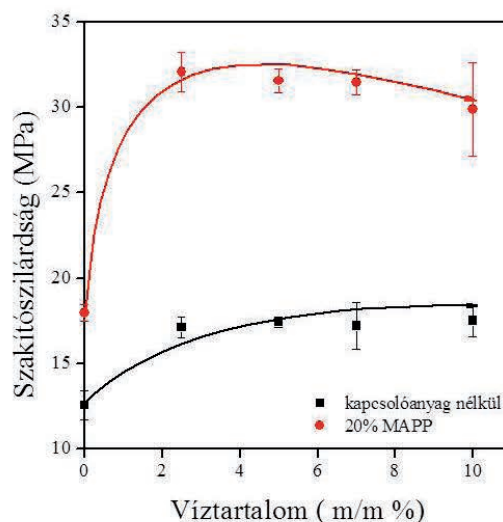
8. ábra Szakító próba

erősebb. A növekvő víztartalom hatására bekövetkező szemcseméret-csökkenés a víz lágyító hatásának tulajdonítható [11c. és 11d. ábrák]. A legkisebb szemcseméret, illetve legjobb homogenitás tehát kapcsolóanyag és víz együttes alkalmazásával érhető el.

Végezetül szeretném összegezni a munkámat és az eredményeket. A polipropilén/lignoszulfonát keverékek ridegtörésének



7. ábra



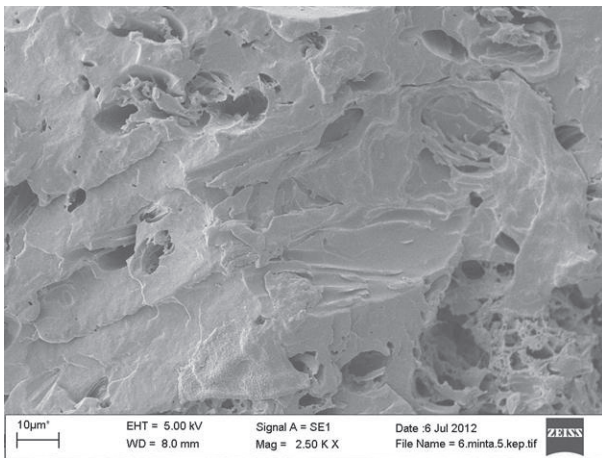
9. ábra



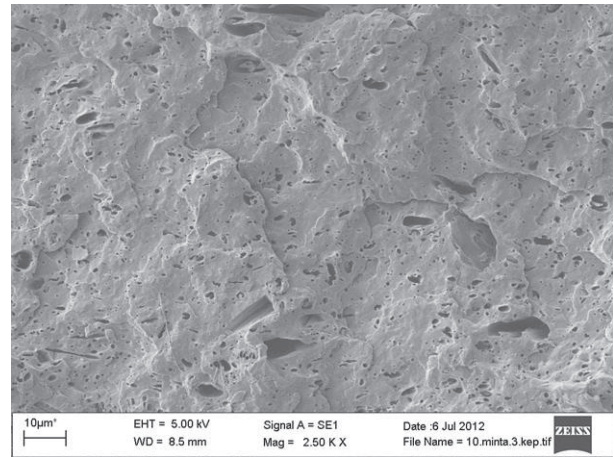
10. ábra Minták törése a SEM vizsgálathoz

kiküszöbölésére a ligninhez lágyítószerként vizet adagoltam. A víz lágyító hatását a feldolgozás során tapasztalt nyomatékcsökkenéssel és a mechanikai tulajdonságokban megfigyelt különbségekkel bizonyítottunk. A SEM felvételeken látható nagyobb homogenitás és kisebb szemcseméret valószínűleg szintén a víz lágyító hatásának tudható be. Továbbá elmondható, hogy kapcsolóanyaggal javíthatók a mechanikai tulajdonságok.

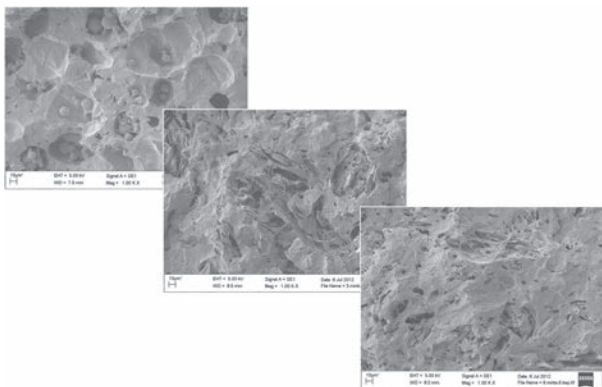
Szeretnék köszönetet mondani Pataki Piroskának és Keledi Gergelynek lelkes témavezetésükért és a türelmükért.



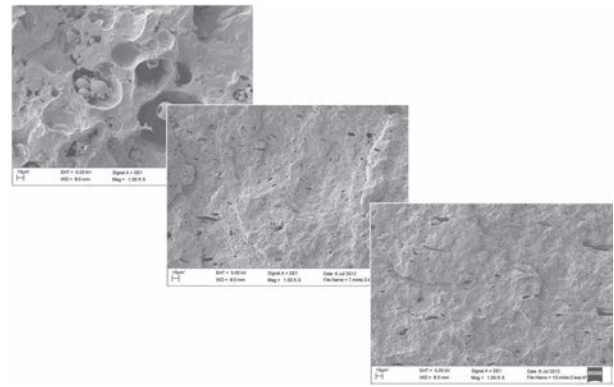
11a. ábra SEM felvétel, polimer/lignin keverék kapcsolóanyag nélkül



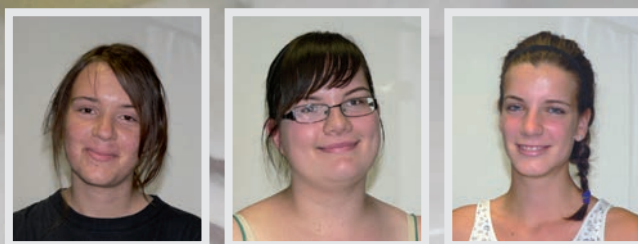
11b. ábra SEM felvétel, polimer/lignin keverék kapcsolóanyaggal



11c. ábra Szemcseméret csökkenés kapcsolóanyag nélkül 0 %, 2.5 %, 10 % víztartalom mellett



11d. ábra Szemcseméret csökkenés kapcsolóanyaggal 0 %, 2.5 %, 10 % víztartalom mellett



Hogyan épül fel a sejtmembrán?

A sejtmembránról készített modellek felépítésének és tulajdonságainak vizsgálata

Justin Napsugár

Kazinczy Ferenc Gimnázium, Győr

Maklári Judit

Bessenyei György Gimnázium és Kollégium, Kisvárda

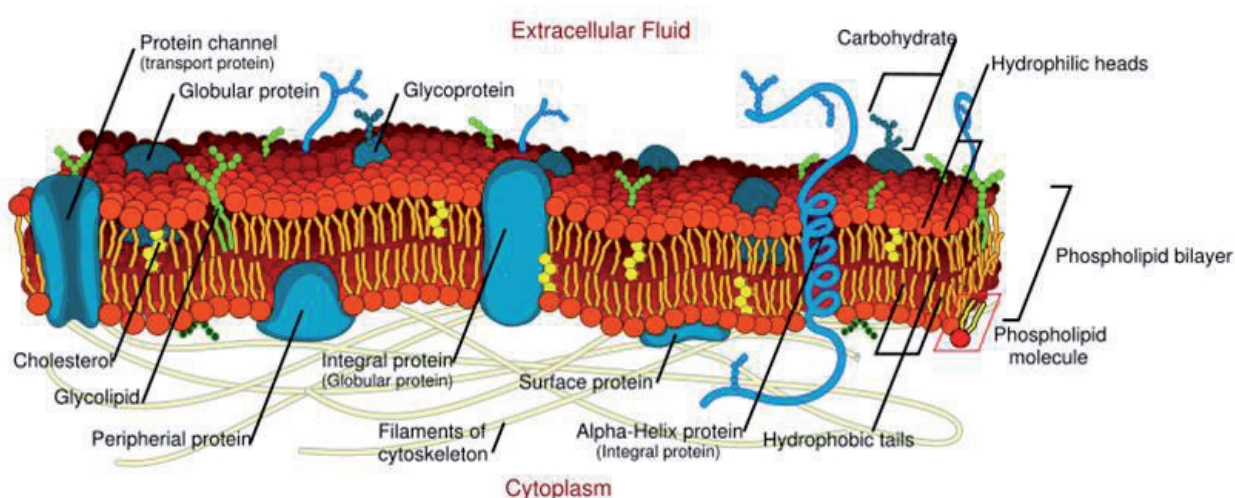
Nagy-Pál Petra

Teleki Blanka Gimnázium és Általános Iskola, Székesfehérvár

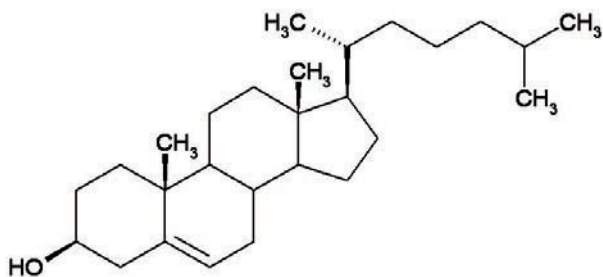
Testünk alapkövei a sejtek, melyeknek nagyon fontos része az őket körülvevő membrán (1. ábra), hisz ez zárja el őket környezetüktől, ugyanakkor lehetővé teszi a kapcsolattartást is. A sejtmembrán vázát foszfolipid kettősréteg alkotja. A lipidek amfipatikus molekulák vagyis egyik (poláros) végük hidrophil, míg másik (apoláros) végük hidrofób tulajdonságú. Mivel a sejt belseje és környezete is víztartalmú, a két réteg úgy helyezkedik el, hogy a láncok hidrofób része befelé, míg hidrophil részlete kifelé áll. A foszfolipid kettősréteg mellett a sejtmembrán fontos alkotói a

fehérjék (integráns és perifériás), a szénhidrátok és más lipidek (pl. koleszterin, 2. ábra).

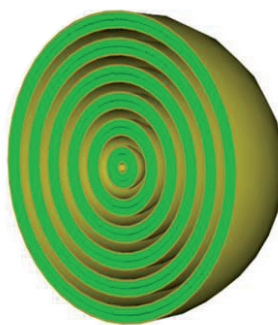
Nagy előrelépést jelent, hogy most már mesterségesen is elő tudunk állítani foszfolipid kettősréteget. Liposzómát alkotva gyógyszereket tudunk bejuttatni a szervezetbe, amely nagy segítséget jelentene a rák kezelésében, hiszen a gyógyszer kifejezetten a rákos sejtre hatna, nem károsítva így a szervezet többi sejtjét. Bioszenzorokban alkalmazva pedig bizonyos molekulákat ki tudnánk mutatni a vérből.



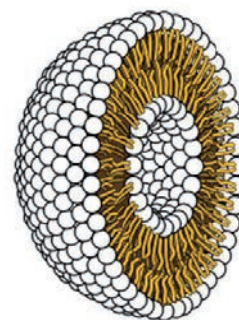
1. ábra A sejtet körülvevő membrán (Forrás:wikipedia.hu)



2. ábra Koleszterin molekula



3. ábra Vezikula



4. ábra Liposzóma

Kutatásaink során két foszfolipidet, a palmitinsav tartalmú DPPC-t (dipalmitoil-foszfatidil-kolin) és a sztearinsav tartalmú DSPC-t (disztearoil-foszfatidil-kolin), illetve koleszterint használtunk fel.

A tábor ideje alatt vezikulát (3. ábra), liposzómát (4. ábra), monoréteget és kettős-réteget állítottunk elő, illetve vizsgáltunk. A hagymahéjszerű rétegekből felépülő vezikulák a sejten belüli transzportfolyamatokat látják el, míg a liposzómáknak a lebontásban van szerepük. Elsőként liposzómaoldatokat készítettünk, majd ezeket fényszórásmérés és elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk. Ezután tiszta DPPC-t és koleszterint is tartalmazó liposzómák infravörös színképét figyeltük meg különböző hőmérsékleteken. Majd egy általunk víz felszínén előállított monoréteg izotermáit és infravörös színképeit vettük fel, végül két monoréteget hordozóra felvive készítettünk kettős-réteget.

Liposzóma készítése és jellemzése

Az egyik kettős-rétegmódel a liposzóma, melynek méreteloszlásával és képi megjelenésével foglalkoztunk.

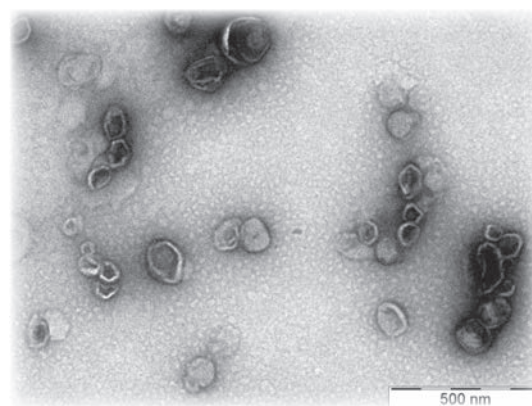
Legelőször kristályos DPPC-ből egy 10 tömegszázalékos oldatot állítottunk elő, majd ezt, hogy homogén oldat legyen belőle, hőtornáztattuk: Vortex keverőben (5. ábra) kevertük, folyékony nitrogénben hűtöttük, majd 60°C-os vízben melegítettük. Ezután ennek a homogén oldatnak egy részét tovább hígítottuk 1 százalékosra. Ezt egy extruder nevű készüléken, amibe 200 illetve 100 nanométeres polikarbonát szűrőket tettünk, nagy nyomású nitrogén segítségével nyomtuk át, hogy megkapjuk a liposzómákat, amiket vizsgáltunk és jellemeztünk.

Első vizsgálatunk során egy fényszórás mérő készülékbe helyeztük az ötvenszeresre még tovább hígított oldatokat. Ez a készülék azon elv alapján működik, hogy eltérő méretű részecskék másképp szórják a fényt. Ez az eszköz rengeteg információt nyújtott a részecskékről, ezek közül mi a méreteloszlást vizsgáltuk. Azt kaptuk, hogy a részecskék nagy többségére a 100 ill. 200 nanométeres részecskeméret jellemző (6. ábra), tehát az extrudálás sikeres volt.

Másodszorra a vezikulákat egy elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Ez a készülék elektroncsóvával (melyek sokkal kisebb hullámhosszúak, mint a fény) világítja meg a tárgyat, így egy optikai mikroszkóphoz képest sokkal erősebb nagyítású

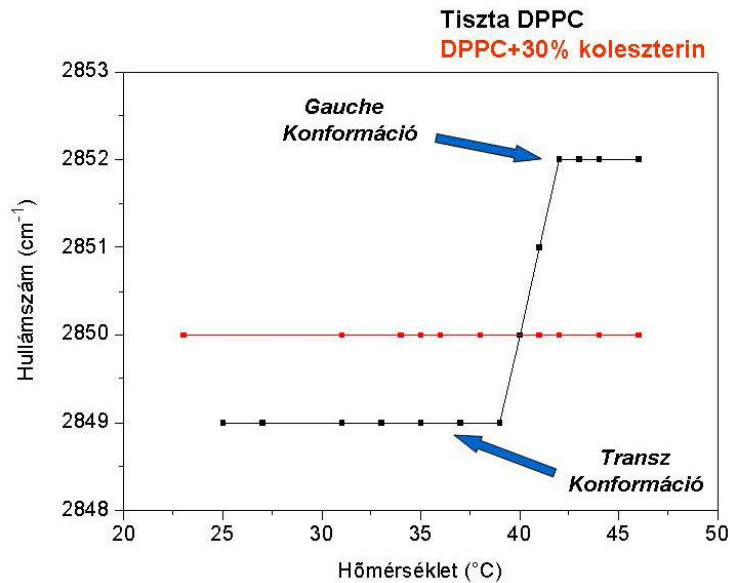


5. ábra Vortex keverő



6. ábra Liposzóma részecskék

A metilén csoportok szimmetrikus nyújtási rezgéséhez tartozó csúcsra jellemző hullámszám



7. ábra Tiszta DPPC és koleszterin tartalmú liposzómák infravörös színeképének felvétele különböző hőmérsékleten

képeket kaptunk. Mielőtt a készülékbe raktuk volna az oldatot, uranil-acetát oldatot cseppentettünk rá, aminek hatására a liposzómák a képen sötét kerettel határolva jelentek meg.

Felvételeket készítettünk tiszta DPPC-t valamint a DPPC mellett 30%-ban koleszterint is tartalmazó liposzómák infravörös színeképéről (7. ábra). A különböző hőmérsékleteken felvett két sorozat között különbségeket észleltünk:

- A tiszta DPPC rezgési spektrumánál a CH₂ vegyérték rezgési frekvenciája a hőmérséklet változtatásával jelentősen megváltozott.
- Ezzel szemben a koleszterintartalmú minta görbéi közel hasonlóak maradtak.

Az infravörös színeképből a legfontosabb információt a DPPC metilén csoportjainak szimmetrikus nyújtási rezgéséhez tartozó csúcsra jellemző hullámszámból kaptuk. Ez a csúcspozíció kissé eltolódik, annak függvényében, hogy a palmitilláncok konformációja többnyire transz (2849-50 cm⁻¹) vagy gauche (2852-53 cm⁻¹).

A DPPC és a koleszterin molekula között jelentős a szerkezetbeli különbség. A DPPC egy hosszú, nyílt szénláncú, kis poláris és nagy apoláris résszel rendelkező vegyület, míg a koleszterin szteránvázas.

A kizárólag DPPC-t és a 30%-ban koleszterint is tartalmazó két kolloid rendszerben eltért a létrejött liposzómák szerkezete. Az eltérő szerkezetű anyagok eltérő tulajdonságokkal is rendelkeznek, ilyen eltérő tulajdonság esetünkben a hőmérséklet hatására való konformációváltozás volt.

Egy bizonyos hőmérséklet alatt a liposzómák kettősrétegében a palmitilláncok konformációjában a kedvezőbb transz helyzet volt többségben, míg adott hőmérséklet felett a kedvezőtlenebb, nagyobb energiát igénylő gauche konformációjú láncok voltak dominánsak, hiszen ezen a hőmérsékleten a molekulák nagyobb energiával rendelkeznek. Az első esetben a kettősréteg rendezett, míg utóbbi esetben sokkal rendezetlenebb formát vett fel.

Ha a rendszer koleszterint is tartalmazott, nem alakultak ki a gauche-konformerek. A koleszterin tehát a foszfolipid molekulákban megakadályozta a konformerek kialakulását, emellett csökkentette a lipid molekulák elmozdulását a növekvő hőenergia-mennyiség ellenére is, rákényszerítve így a molekulára a rendezettebb állapotot. (A tudomány mai állása szerint a folyamat oka még ismeretlen.)

Számunkra ez ahhoz a hétköznapi példához hasonlít, mint amikor gyerekek sétálnak az utcán, ha szép az idő. Minél jobb az idő, annál jobban érzik magukat, szaladgálnak, kergetőznek. De ha felnőttek kísérik őket, fogják a kezüket, szabályos sorokba rendeződnek, fegyelmezettebbek, akármi-lyen is legyen az idő.

De miért is szerencsés, ha a liposzómák kettősrétegei "fegyelmezettebbek"?

A gyógyszer és kozmetikai ipar előszeretettel alkalmazza termékeiben a mesterségesen előállított koleszterin tartalmú liposzómákat, hisz a merevebb szerkezetű váz jobban ellenáll a környezet külső, esetenként kevésbé kedvező hatásainak.

Monoréteg előállítása és jellemzése

A 8. ábrán látható kádba vizet töltöttünk, s arra kloroformban oldott DSPC-t illetve DPPC-t raktunk. (A kloroform (CHCl_3) foszfolipidek számára jó oldószer, vízzel nem elegyedik.) Az oldószer elpárolgása után a kád gátjainak bezárásával csökkentettük az egy molekulára jutó területet. A gátak összezárása közben Wilhelmy-lemmezzel mértük az oldalnyomást, vagyis ezzel a víz felületi feszültségének csökkenését, amit a foszfolipid molekulák jelenléte okozott.

Az oldalnyomásról izotermákat vettünk fel. (Az izoterma az oldalnyomást az egy molekulára jutó terület függvényében ábrázoló görbe.) A 9. ábrán látható két izotermán az egy molekulára jutó terület jobbról-balra csökken, az izotermákat is ebben az irányban vettük fel.

A két molekula metilén csoportjainak száma nem egyező, de ez a szerkezeti különbség kicsi, ezért nem számítottunk nagy különbségre a vizsgálat során. A kis szerkezeti különbség (láncként két metilén csoport) azonban nagy eltéréseket eredményezett az izotermák között.

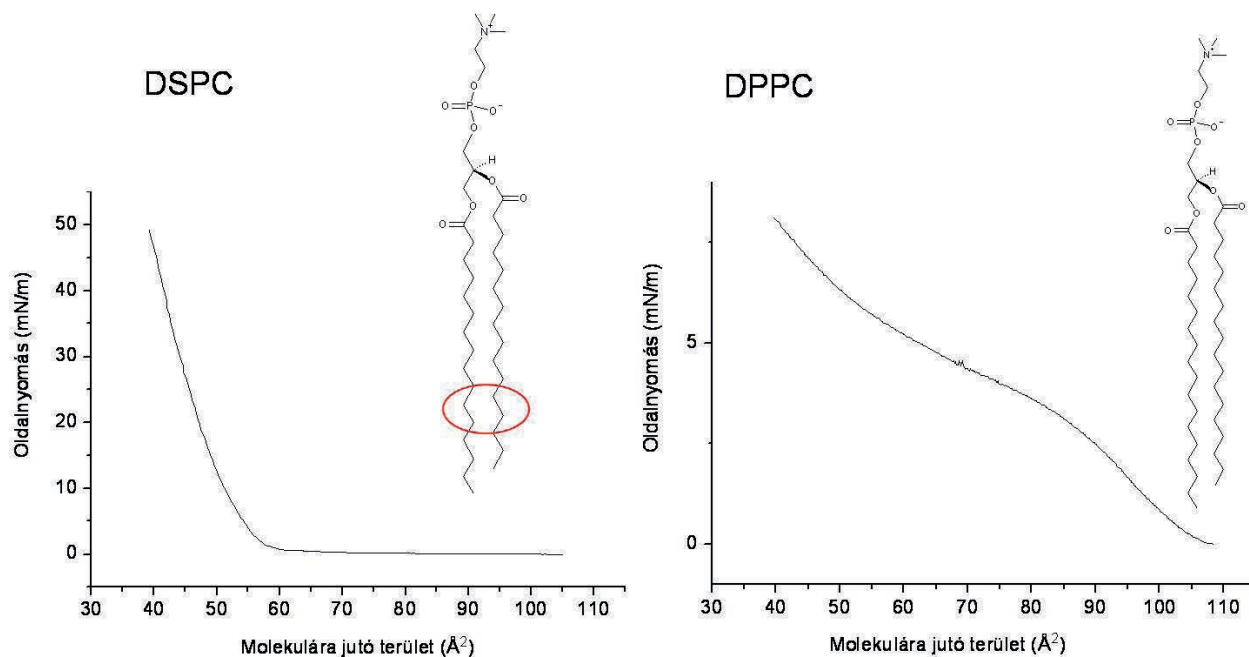
A gátak összenyomása közben az oldalnyomásban észlelt növekedés oka az, hogy a monoréteg ellenállt az összenyomásnak. Az izoterma alakja jellemző a kialakuló monoréteg szerkezetére. Esetünkben a két izoterma nagymértékben eltért egymástól, vagyis a molekulák közötti kis szerkezetbeli különbség jelentősen eltérő szerkezetű monoréteget eredményezett.



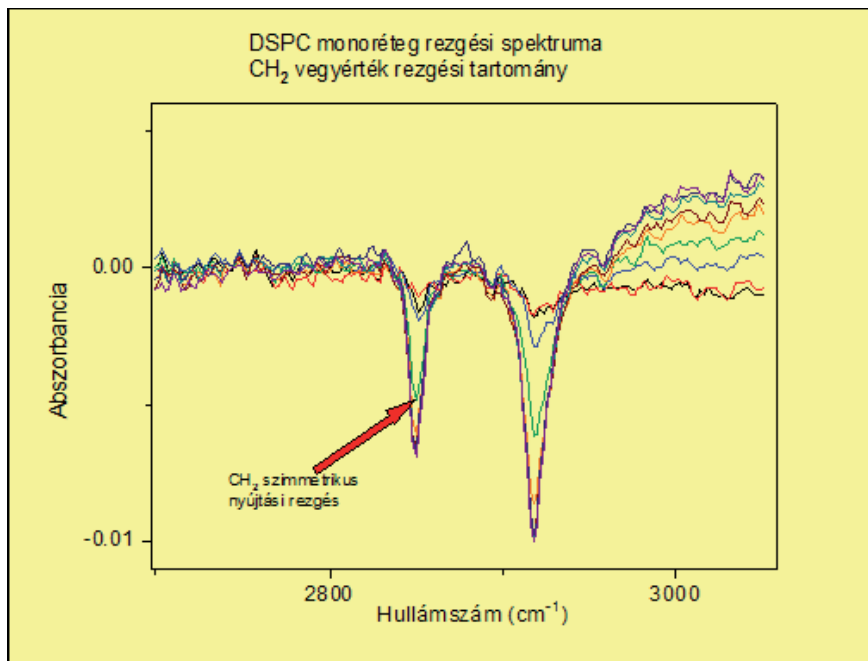
8. ábra Monoréteg előállítása

A következő kísérletben szintén infravörös színeképeket vettünk fel, azonban ez esetben nem a hőmérséklet emelésével, hanem az egy molekulára jutó terület változtatásával. Ezt a területet azonban ebben a kísérletben nem a réteg összenyomásával, hanem egyre több lipid vízfelszínre való rácsöppentésével csökkentettük.

A 10. ábrán a CH_2 láncrészek szimmetrikus nyújtási rezgésének abszorbanciáját a hullámszám függvényében ábrázoltuk. (Az abszorbancia az adott hullámhosszon mért „ I_0 ” kezdeti fényintenzitás és az elnyelő közegen történő áthaladás utáni



9. ábra Oldalnyomás izotermák



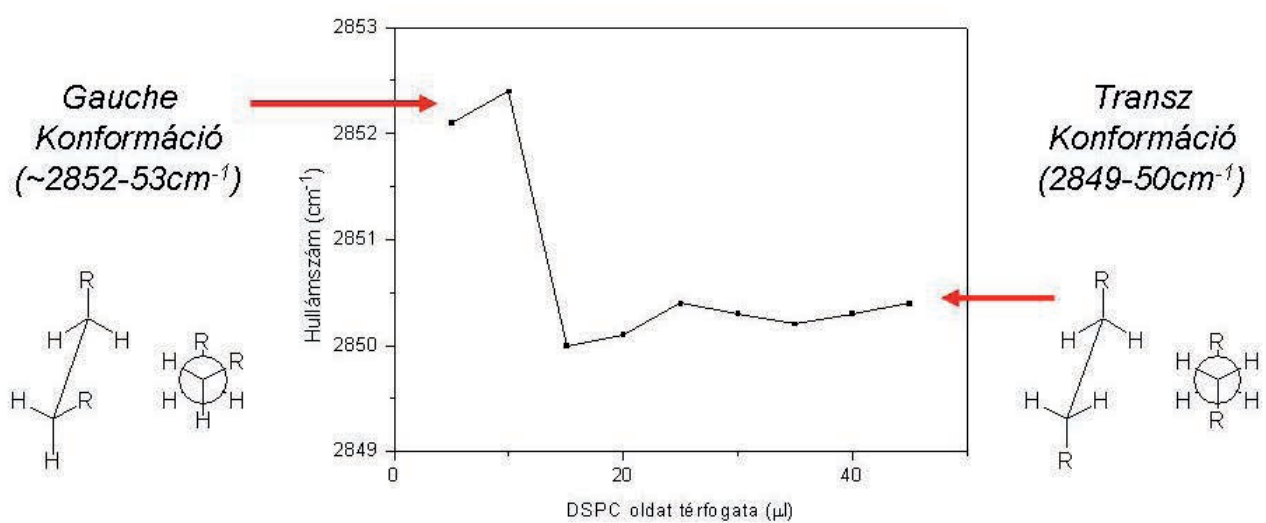
10. ábra Infravörös színeképek

„I” csökkent fényintenzitás hányadosának tízes alapú logaritmus).

A 11. ábrán látható, hogy a szimmetrikus rezgésre jellemző hullámszám milyen különbségeket mutat a vízfelületre rácsöppentett DSPC térfogatának függvényében.

Amikor csak kevés anyagot jutattunk a felszínre, a nagyobb energiát és nagyobb helyet igénylő gauche konformerek kialakulását is lehetővé tettük, amelyet a CH₂ sáv magasabb

hullámszámnál való megjelenése mutatott. Ahogy a felszínre egyre több molekula került, egyre kisebb lett az egy molekulára jutó terület. Mivel ez akadályozza a gauche konformáció kialakulását, így az energetikailag kedvezőbb transz konformerek voltak többségben, melyet a CH₂ sáv alacsonyabb hullámszámú megjelenéséből láttunk. A transz konformerek dominanciájából a monoréteg nagyobb rendezettségére következtethetünk.



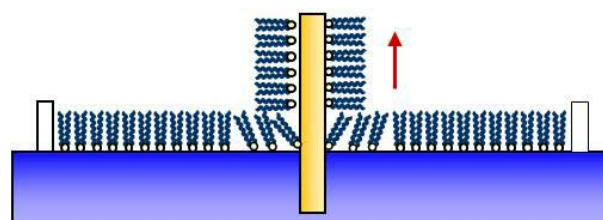
11. ábra A DSPC molekulák konformációjának változása az egy molekulára jutó terület csökkenésével

A liposzómával és a monoréteggel elvégzett kísérletekkel megállapítottuk, hogy mindkét membránmodell létezik rendezetlenebb és rendezettebb formában, de az átalakulás módja a két modell esetében különböző, hisz a liposzómák esetében a hőmérséklet megváltozása eredményezi a másik forma kialakulását, míg a monoréteg esetében a módosító tényezőt az egy molekulára jutó terület megváltozása jelenti.

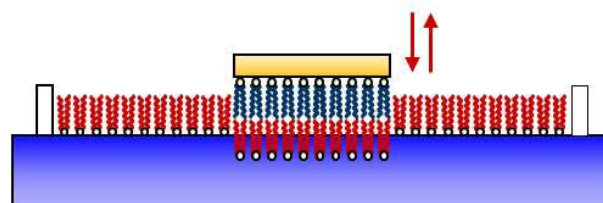
Kettősréteg előállítása

Két monoréteg elkészítése után kettősréteget készítettünk. Elsőként foszfolipidet vittünk fel a vízfelszínre, (megfelelő oldalnyomásra összenyomtuk) majd ezt vízbe merített szubsztrátra (kvarckristályra) vittük fel úgy, hogy a hordozót a rétegen át lassan kiemeltük. Ezt az eljárást Langmuir-Blodgett módszernek nevezzük. Ezt követően az ún. Langmuir-Schaefer eljárás szerint egy második monoréteget készítettünk, és azt felvittük az előbbi, hordozós monorétegre úgy, hogy a hordozón lévő monoréteget közelítettünk az újabb monoréteghez, majd összeérintettük őket (12. ábra). Így jött létre a kettősréteg. Az így létrejött modellt összefrekvencia-keltési spektroszkópiával szeretnénk volna vizsgálni, azonban az erre használatos műszer a tábor ideje alatt fennálló nagy hőség miatt nem működött, így a vizsgálatot nem tudtuk elvégezni.

A tábor során rengeteg új információt kaptunk, amelyekkel kiegészíthettük a már meglévő tudásunkat. Az adatok, liposzómák, monorétegek és kettősréteg előállításával és



Langmuir-Blodgett módszer



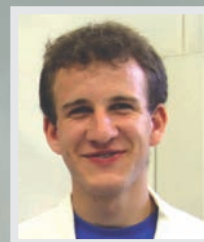
Langmuir-Schaefer módszer

12. ábra

különböző módszerekkel történő vizsgálatával lépésről-lépésre nagyobb betekintést nyerhetünk a témába. Többek között megtudtuk, mire jók a mesterségesen előállított foszfolipid kettősrétegek, megismerkedtünk a fényszórásmérő készülékkel, elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk, megtudtuk, miért fontos a sejteket körülvevő membrán koleszterintartalma. A tanulás mellett pedig megtanultunk csapatban dolgozni, ami előnyt nyújthat jövőbeli munkánk során.

A sok-sok tudásért köszönettel tartozunk témavezetőinknek, Keszthelyi Tamásnak és Mihály Judithnak. Betekintést nyerhettünk más laborokba is Berényi Szilvia, Drotár Eszter és Szabó László segítségével. S mindebben nem lehetett volna részünk Lendvayné Győri Gabriella áldozatos munkája nélkül. Köszönünk mindent!

Felületkémiai mintázatok – sokszorosító grafika mikroszkopikus méretben



Bálint Zsófia

Tamási Áron Gimnázium, Székelyudvarhely, Románia

Hakkel Tamás

Pannonhalmi Bencés Gimnázium, Pannonhalma

*Semmi sem lehet túl szép ahhoz, hogy igaz legyen,
ha megfelel a természet törvényeinek.*

Michael Faraday

Talán szebben nem is lehetne kifejezni azt az ámulatot, amely akkor kerített hatalmába minket, amikor megpillantottuk kutatásunk gyümölcsét, észlelni véltük első jeleit annak, hogy befektett munkánknak eredménye van. Túl szépnek tűnt, amit láttunk, s nem csak átvitt értelemben: megannyi apró pont fénylett a fluoreszcens mikroszkóp alatt, mint a tiszta éjszakai égbolton a csillagok...

S hogy mivel is foglalkoztunk a nyári kutatótábor ideje alatt?

Elsősorban betekintést nyertünk a tudósok életébe, megtapasztaltuk milyen a bőrükbe bújni egy hét erejéig. A mi témánk tanulmányozása során egészen pontosan a következő kérdésekre kerestünk választ:

- Milyen módszerrel sokszorosíthatunk mikroszkopikus mintázatokat?
- Milyen felületekre nyomtathatunk, milyen „festékkel”?
- Mire használhatjuk a mikroszkopikus – szabad szemmel nem látható – mintázatokat?
- Hogyan „láthatjuk” a sokszorosított „grafikákat”?

Milyen módszerrel sokszorosíthatunk mikroszkopikus mintázatokat?

Ahhoz, hogy használhassuk a mikroszkopikus mintázatokat, előbb meg kell értenünk, hogyan is lehet őket létrehozni. Létrehozásukhoz pedig szükség van némi tapasztalatra a makroszkopikus nyomtatás világából (játékos példa erre az óvodai krumplinyomdázás) (1. ábra).

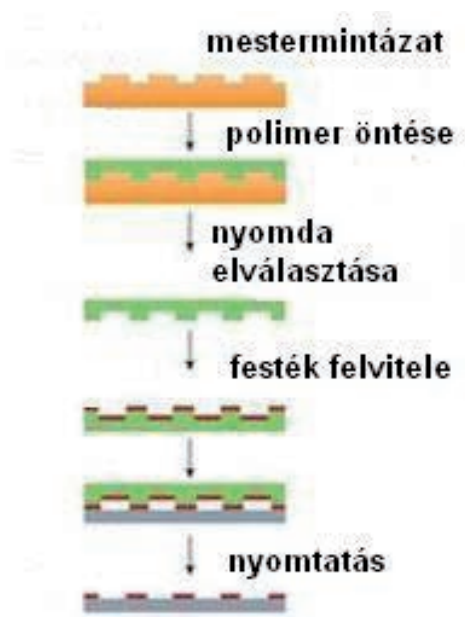


1. ábra Krumplinyomda

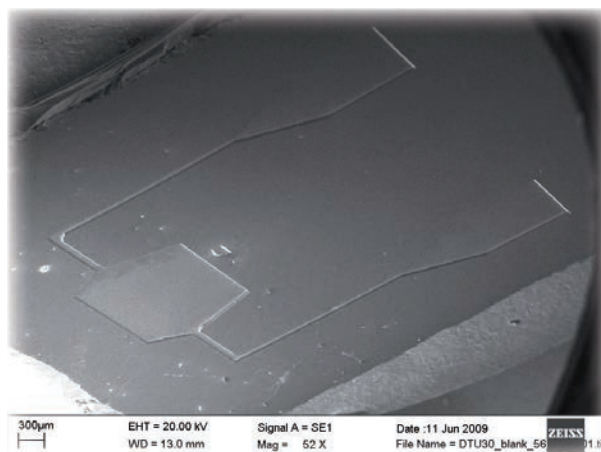
A mikroszkopikus méretű felületkémi mintázatok nyomtatása is hasonló módon történik, persze sokkal jobban ügyelve a felületek tisztaságára, ezért néhánnyal több lépést kell beiktatni. Ezek a következők (2. ábra):

1. A mestermintázatnak és a nyomtatási felületnek a tisztítása: ezt alkohollal, savval, majd vízzel végeztük
2. A nyomdaforma kiöntése, majd kiszárítása: szilikonból - PDMS-ből (poli-dimetil-sziloxán) - készítettük a nyomdaformát, majd kemencében szárítottuk ki
3. A nyomdaforma leválasztása a mestermintázat felületéről
4. A nyomdaforma befestése: rácsepegtettük a „festéket” a nyomdaforma felületére, majd lemestük a felesleget
5. Tulajdonképpen nyomtatás: a festék átvitele a nyomdaformáról a megtisztított nyomtatási felületre

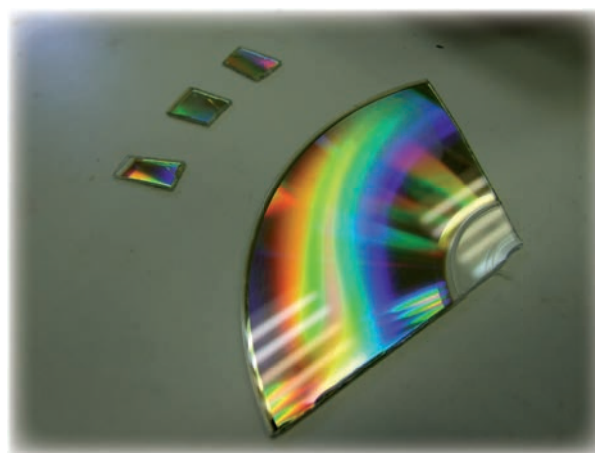
A munka kezdetén készítettük el a pufferoldatokat, amelyeket a későbbi biológiai minták előkészítéséhez, és tárolásához használtunk. A pufferoldat egy speciális fiziológiás oldat, melynek pH értéke stabil. A PBS (phosphate buffered saline) puffer összetevőit, amelyek ebben az esetben kizárólag szervesen oldottak voltak, mérlegesen mértük be 0,01 g-os pontossággal. 0,1 mol/dm³ és 0,01 mol/dm³ koncentrációjú pufferoldatokat készítettünk, a pH értékét mindkettőnél 7,4-re állítottuk be.



2. ábra A felületkémi mintázatok létrehozásának lépései



3. ábra Mikrofluidikai cella mintázat elektronmikroszkopos felvételtől



4. ábra CD-lemez

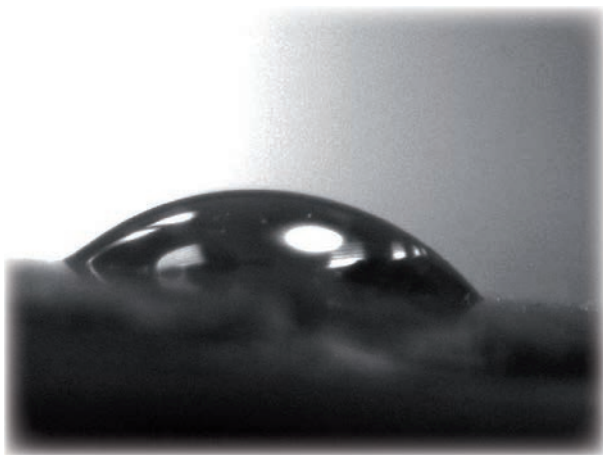
Milyen felületekre nyomtathatunk, milyen „festékekkel”?

FELÜLETEK

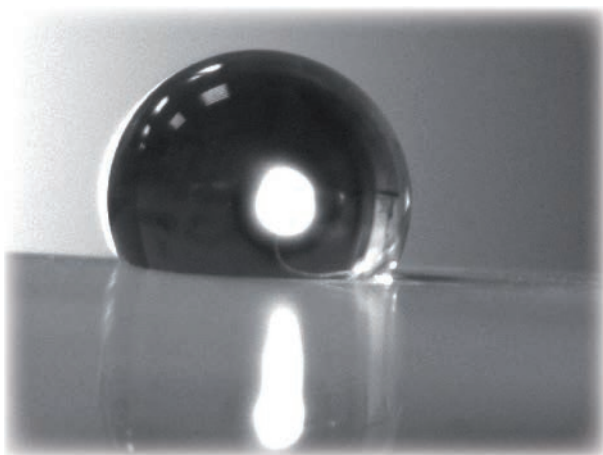
Az általunk használt mestermintázatok a Dán Műszaki Egyetemen és az MTA TTK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetében készült maratott szilíciumstruktúrák, valamint „lehámozott” kereskedelmi CD-felületek voltak (3. ábra; 4. ábra).

A CD-felületet koncentrált salétomsav segítségével fosztottuk meg burkolatától, hogy hozzáférhessünk a koncentrikus körökből álló mintázatához.

Nyomtatási felületként arany- és csillámlemezeket használtunk. A lemezekre cseppentett vízcsepp kontaktszögét (a vízcsepp oldalsó része és a lemez által bezárt szög) megvizsgáltuk a nyomtatás előtt és után is. A kontaktszögmérő berendezés egy kamerával felszerelt állványból és a kamerához kapcsolt számítógépből áll.



5. ábra Szilíciumlemezen szétterülő vízcsepp



6. ábra Teflon-felületre helyezett vízcsepp

Segítségével megállapíthattuk, hogy mennyire hidofil vagy hidrofób az adott felület. A hidofil felületeken jobban szétterül a csepp, így kisebb a kontaktszög (5. ábra). Ezzel szemben a hidrofób felületeken a csepp igyekszik kisebb felületen érintkezni a lemezzel, ezért nem terül akkora mértékben szét, tehát a kontaktszög nagyobb lesz (6. ábra).

Az 1. táblázat mutatja azokat a mérési adatokat, amelyeket mindenféle érdekes, bármely laborban megtalálható felületeken mértünk.

FESTÉKEK

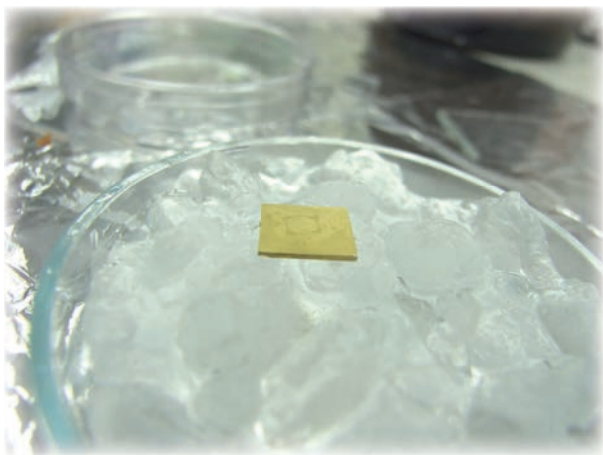
Az általunk használt „festékek” a következők:

- merkaptó-vegyületek: merkaptó-undekán ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$) és merkaptó-undekanol ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$),
- fehérje: borjú szérum albumin (BSA: Bovine Serum Albumin)

Az egyik aranylemezre az elkészített nyomdaformánkkal először a hidofil végű (OH gyökben végződő) tiollal nyomtattunk, majd az „üresen” maradó részeket a hidrofób végű (CH_3 gyökben végződő) tiollal festettük be. Így a felületmódosított lemezen kialakult a mintázat mentén a hidofil rész, azt pedig hidrofób területek vették körül (7. ábra). A módosító molekulák a tiol-gyökük segítségével kapcsolódtak az aranyhoz, a hosszú szénláncú molekulák önrendező módon kompakt réteget alkotnak, a tiol-csoporttal ellentétes oldalon lévő funkciócsoportjukat mutatva környezetük felé.

Vizsgált felület	Első mérés	Második mérés	Átlag
Alufólia	49°	52°	50,5°
Hidrofóbbá felületmódosított arany	93°	98°	95,5°
Hidrofillé felületmódosított arany	38°	46°	42°
CD-lemez	72°	75°	73,5°
Grafit-lapka	57°	59°	58°
Nylon	92°	88°	90°
Zsírpaper	87°	89°	88°
Papírlap	59°	41°	50°
Parafilm	94°	98°	96°
Üveglap	52°	59°	55,5°
Szilíciumlap	31°	47°	39°
Tefloncsík	117°	125°	121°

1. táblázat Kontaktszögek mértéke



7. ábra A módosított felületű aranylemezen a vízpára csak a mikrofluidikai csatorna formáját követő hidrofil részeken terül, a hidrofób részeken a víz nagyobb cseppekké áll össze, a felület ezáltal homályosabbnak tűnik

Mire használhatjuk a mikroszkopikus – szabad szemmel nem látható – mintázatokat?

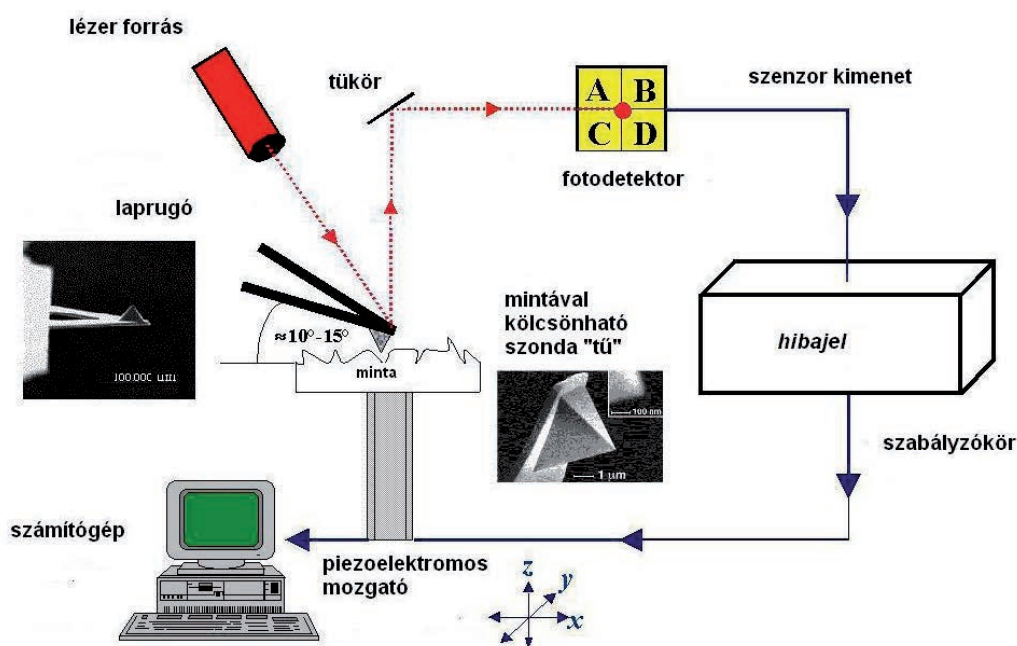
Szerettük volna megvizsgálni, hogy a létrehozott hidrofób-hidrofil mintázat hatására miképpen viselkednek a biológiai modell rendszerként alkalmazott tejsavbaktériumok. Azaz arra voltunk kíváncsiak, hogy mi a mintákra adott biológiai válasz.

A tejsavbaktériumokat (hidrofil felületű adott körülmények között) táplálékkiegészítő tablettából

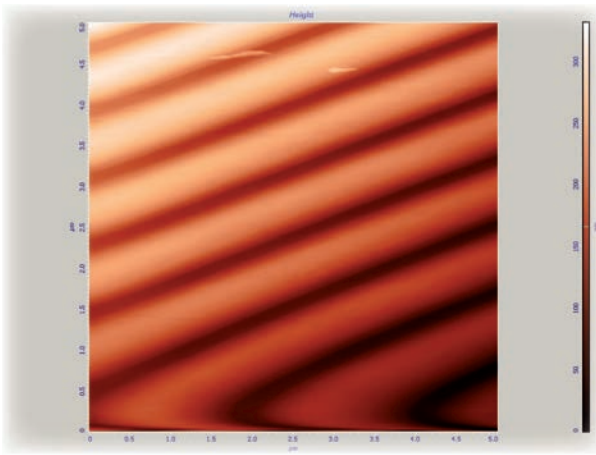
különítettünk el többszöri pufferes atmoszával és centrifugálással. Ezeket a mintákat csöppentettük a hidrofób-hidrofil mintázatra.

Hogyan „láthatjuk” a sokszorosított „grafikákat”?

A felületkémiai mintázataink vizsgálatának legfőbb eszköze az atomi erőmikroszkóp, az AFM (Atomic Force Microscope - 8. ábra). Az AFM a felület morfológiai képét úgy alkotja, hogy a nanoméretű tűvel ellátott mérőfej a mintát pontról-pontra letapogatja, a tű és a minta közt fellépő úgynevezett másodlagos - a tű-minta távolságtól függő - vonzó és taszító erőket méri. A mérési adatokat a számítógép háromdimenziós képként jeleníti meg. A mérőfej egy rugólapkából áll, amelyről visszaverődik egy négysegmenses fotodetektorra a ráirányított lézersugár. A rugólapka atomnyi elhajlását tehát a lézer hosszú (több cm-es) fénysugár nagyítja fel. A fénysugár a fotodetektor több segmensén is jelet generál. Ha felső és alsó szenzorok jelének intenzitását kivonjuk egymásból, akkor a vertikális elmozdulásról, tehát a „domborzati” viszonyokról nyerhetünk információt, a jobb és bal oldali érzékelők intenzitásának különbsége pedig a tű csavarodásáról szolgáltat adatokat, melyből a felület és a tű közt fellépő súrlódási erőre következtethetünk. Ez a módszer a rugólapka 0,01 nm-es elmozdulását is képes érzékelni. A letapogatáshoz



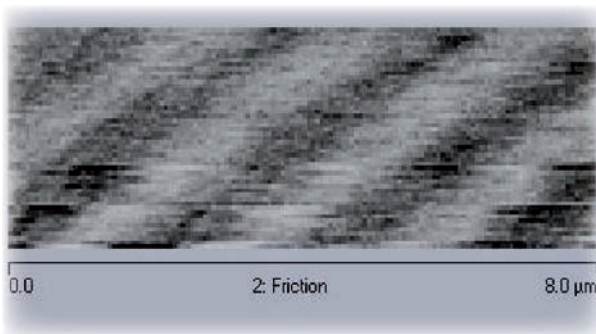
8. ábra AFM – sematikus ábra



9. ábra CD felülete

szükséges apró léptékű és nagyon pontos elmozgatást pedig egy piezokerámia végzi, mely megfelelő feszültség hatására atomi pontossággal képes a mintát mozgatni. A mozgatóegységhez műszertől függően vagy a mintát vagy a mérőfejet rögzítik.

A mérésnek több módja van. A legegyszerűbb az ún. „deflection mode”, azaz lehajlást mérő módszer, amely során a piezokerámia csak vízszintes síkban mozgatja a mintát, a rugólapka tehát a felületnek megfelelően hajlik meg. Ez a mérési mód csak nagyon sima minták esetében alkalmazható, mivel a túl nagyobbnak kiemelkedéshez érve károsodhat, illetve a túl károsíthatja a mintát. Ezt küszöböli ki a „height mode”, azaz magasságot mérő módszer, amikor a tű és a minta közti jelentős nagyságú (tipikusan néhány nN-os) erőt állandó értéken tartjuk azzal, hogy a rugólapka felfüggesztését mozgatjuk attól függően, hogy a lapkára ható erő csökken vagy nő a felület pásztázása közben. A számítógép ebben az esetben piezokerámia függőleges irányú elmozdulásából (magasságából) alkotja meg a képet. Kicsi túl-minta távolság esetén a taszító erők tartományában végezhető az úgynevezett kontakt módszerű mérés. Létezik még „non-kontakt” és „tapping” letapogató mód, amelyek során nem ébred

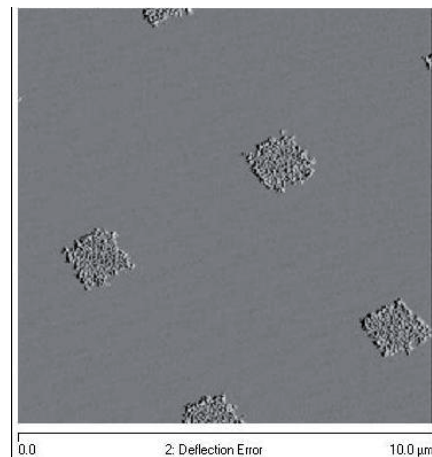


10. ábra CD felület súrlódási képe

laterális erő a minta és a tű között. Az utóbbi mérési módok jól használhatóak hidratált biológiai minták esetén. Az ilyen típusú mérések során a tűt nagyfrekvenciás rezgésbe hozzák, és a számítógép úgy mozgatja a piezokerámiát, hogy a felület érdességéből adódó, rezgőmozgást befolyásoló tényezőket kompenzálja.

Az első AFM-es mérésünk során azt az arany-lemezt vizsgáltuk, amelyikre a CD mintázatával váltakozó hidrofób és hidrofil sávokat nyomtattunk (9. ábra). „Height mode” mérés során a felület teljesen simának találtuk, ám a rugó csavarodását leképező „friction” felvételtől kiderült, hogy a felület korántsem homogén, a CD mintázatának megfelelően különböző súrlódási együtthatójú sávokat fedeztünk fel, a sávok távolsága pedig 1,6 µm, ami egyezik az irodalmi adattal (10. ábra).

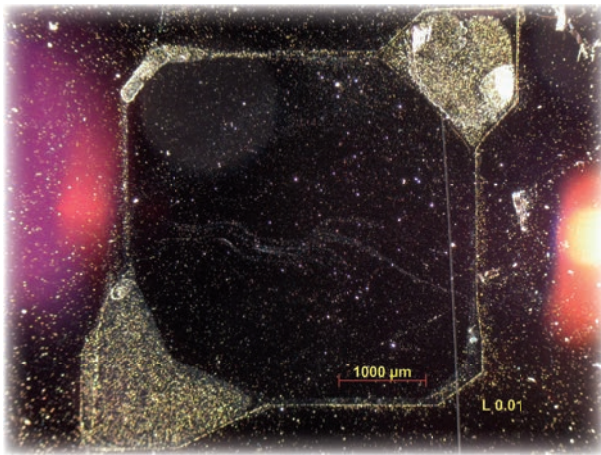
Hasonlóan jól sikerült a BSA-val végzett csillámon történő nyomtatás: a nyomtatott fehérjék a mestermintázatnak megfelelő rácsozott mintázat képét mutatták (11. ábra).



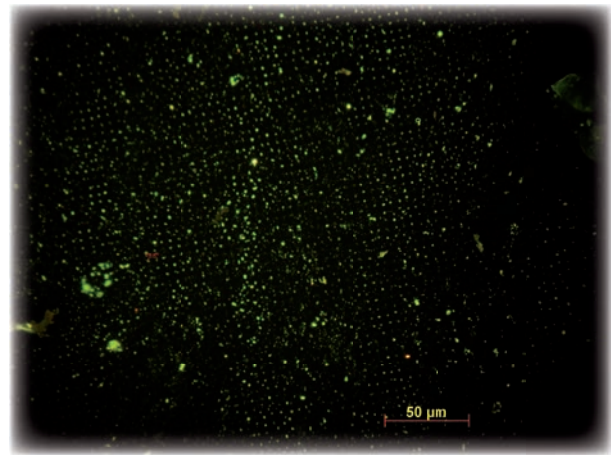
11. ábra AFM felvétel – BSA

A továbbiakban fénymikroszkóppal vizsgáltuk, hogy miképpen kötődik a hidrofób/hidrofil mintázattal rendelkező felülethez a tejsavbaktérium. A baktériumok elsősorban a hidrofil felületen kötődtek meg, a hidrofób felületen jóval kevesebb baktérium látható. Megfigyelhettük, hogy a pufferoldat töménysége befolyásolja a hidrofil mintázat követését, a tejsavbaktérium mintázat „kontrasztosságát”. Esetünkben a hígabb minta célravezetőbb volt.

A biológiai mintáinkat fluoreszcens mikroszkóppal is vizsgáltuk. A fluoreszcens mikroszkóp működési elvében nagyban hasonlít az egyszerű fénymikroszkópokhoz, a különbség csak az, hogy itt a fényforrás gyakorlatilag maga a minta, amit



12. ábra *Lactobacillus acidophilus* a hidrofíli nyomvonalon

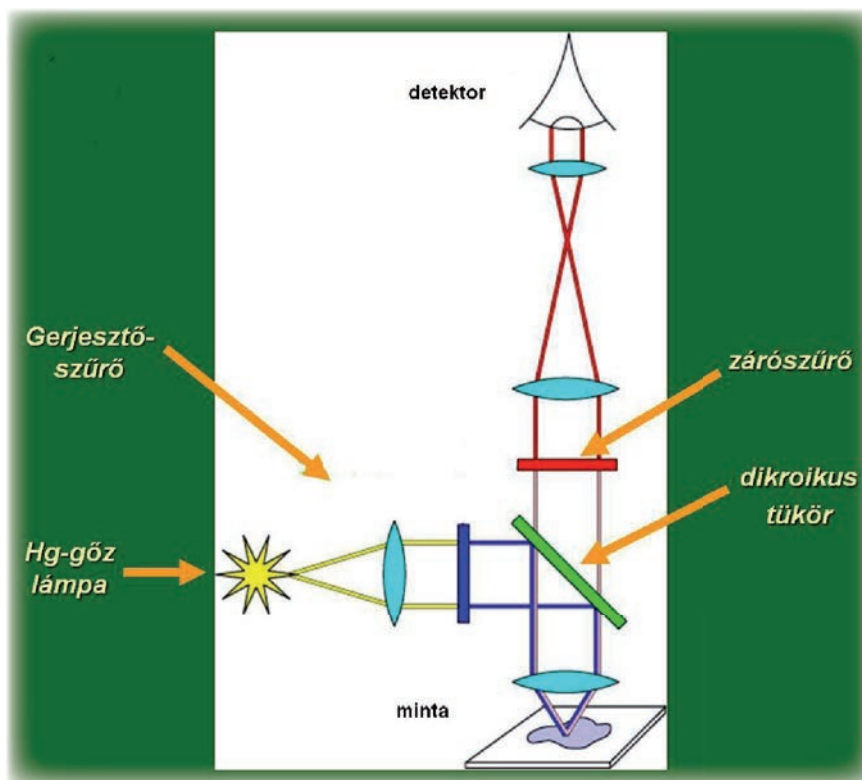


14. ábra Kompetitív adhézió

mérés előtt speciális festékekkel kell kezelni, melynek során a festékmolekulák a minta bizonyos molekuláihoz kötődnek. Ezután pedig a minta UV-fénybe helyezve elnyeli a fény nagy részét, ám azok a részek, amelyekhez hozzátapadt a festékanyag, látszani fognak. Ez annak köszönhető, hogy a festék gerjesztődik, és a fluoreszcencia jelenségének köszönhetően látható fényt bocsát ki. Sok különféle fluoreszcens festék létezik, melyekkel más-más sejtszervecske vagy molekulatípus festhető.

A felületre tapadt tejsavbaktériumokat előzőleg „akridin-orange” festékekkel megfestettük.

Bár eredetileg ez nem volt a célunk, tanúi voltunk egy érdekes jelenségnek, a kompetitív adhézió (14. ábra). Az egyik négyzet-rács pontos mintánk esetében ugyanis a várt narancssárga pöttyös (a letapadt élő sejtek UV fényben narancssárga színben fluoreszkálnak) kép helyett túlnyomórészt zöld pontokat láttunk. Ennek magyarázata az lehet, hogy a táplálékkiegészítő tablettából származó valamelyik adalékanyag tapadt meg a hidrofíli mintázaton, nagy valószínűséggel a cellulóz (ezt ugyanis zölden festi az „akridin-orange” festék). Tehát a hidrofíli helyekért folyó



13. ábra Fluoreszcens mikroszkóp – sematikus ábra

versenyben a hordozóanyag győzött a tejsavbaktériumokkal szemben (kompetitív folyamat).

Látható tehát, hogy az általunk tanulmányozott technológiával viszonylag egyszerűen és olcsón lehet kialakítani mikroszkópikus mintázatokat, amelyek aztán széles körben felhasználhatóak. Öntisztuló, illetve szennyeződés megtapadását gátló felületek számos helyen alkalmazásra kerülhetnek. Hasznosítható emellett a gyógyászatban is, mivel az implantátumok felületének mikroszkópikus morfológiai és kémiai inhomogenitásának nagy szerepe van a szövetekkel való kölcsönhatásban; illetve más biológiai és elválasztástechnikai kutatások területén is, mivel így igen kis mennyiségű anyaggal is végezhetőek kísérletek.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnénk köszönetet mondani mindazoknak, akik lehetővé tették, hogy egy ilyen tartalmas hetet tölthessünk az MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézetében. Kiemelt köszönettel tartozunk témavezetőnknek, Keresztes Zsófiának, a Határfelületek és Felületmódosítás Osztály

dolgozóinak, Pávai Máriának, Szabó Tamásnak, valamint Trif Lászlónak és Szabó Lászlónak. És végül, Gabi néninek is hálásak vagyunk, hogy gondunkat viselte a tábor ideje alatt.

Források

- Szabó Bálint: *Atomi Erőmikroszkópia*
- Dr. Mizsei János, Somlay Gergely: *Litográfia (előadás ppt-je)*
- Hórvölgyi Zoltán: *A Nanotechnológia Kolloidkémiai Alapjai*
- Gallusz Gyöngyi: *A nyomtatás technológiai folyamata. A nyomtatás, a képsokszorosítás változatos lehetőségei, a magas-, mély- és síknyomás technikai elve*

Képgjegyzék

- <http://web.mit.edu/cortiz/www>
- <http://kreativanyak.blogspot.ro/2011/05/az-elfeledett-krumplinyomda.html>
- <http://www.annualreviews.org/na101/home/literatum/publisher/ar/journals/content/biophys/2008/biophys.2008.37.issue-1/annurev.biophys.36.040306.132651/production/images/medium/bb370265.f1.gif>

Miből van, mivé lesz a ruhanemű?

Sándor Panna

Veres Péter Gimnázium, Budapest

Szmolka Szilvia

Ady Endre Gimnázium, Debrecen



2012 nyarán lehetőséget nyertünk az AKI kíváncsi kémikus kutatótábor révén, hogy betekintsünk az MTA Természettudományi Kutatóközpont intézetében folyó néhány kutatásba, az egyikben pedig aktívan részt is vettünk.

Célkitűzések

Táborba érkezésünkkor több célt tűztünk ki: első sorban szeretnénk volna megvizsgálni az általunk hozott ruhaneműk valódi összetételét, amelyek közül az egyik egy pamut ing (Panna édesapjáé), a másik pedig egy viscose felső (Szilvié) volt. Továbbá szeretnénk volna megismerkedni ezeknek és egyéb anyagoknak az újrahasznosítási módszereivel is.

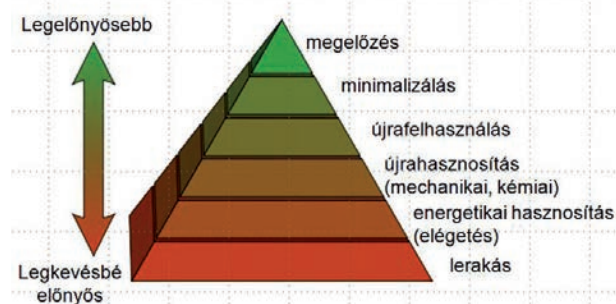
Bevezetés

A ruhaneműk alapanyagát tekintve két csoportot különböztetünk meg: a természetes illetve a mesterséges szálakat. Természetes szálakból készülnek pl. a pamut-, gyapot- vagy selyemruhák; mesterségesekből pl. dzsekik (PET), nylon harisnyák, műbőr kabátok (PVC). Mind a természetes, mind a mesterséges szálak polimerekből épülnek fel.

A polimerek ismétlődő egységekből (monomerekből) álló makromolekulák. Ezeket az anyagokat széles körben használja a textilipar, a számítástechnikai ipar és az építőipar. Sajnos a polimerek és műanyagok újrahasznosítása még nem megoldott, mivel ezek sokfélesége az újrahasznosítás szempontjából nagy hátrányt, sok nehézséget jelent.

A természetes alapanyagból készült ruhaneműk a környezetbe kerülve lebomlanak, ellentétben a szintetikus ruhaneműkkel. Így kutatási szempontból jelenleg a szintetikus polimerekből készült vagy vegyes alapanyagú ruhaneműk újrahasznosítási lehetőségei érdekesek igazán. Amint azt az 1. ábra is szemlélteti, a hulladékok

MEGOLDÁSOK A HULLADÉK MŰANYAGOK MENNYISÉGÉNEK CSÖKKENTÉSÉRE



1. ábra

képződésének megelőzése nagyon fontos, ezért nagyobb figyelmet igényelne. Ezzel szemben a lerakás, mely a leginkább környezetszennyező, széles körben alkalmazott eljárás.

Egy lehetséges újrashasznosítási módszer a pirolízis, melynek lényege, a polimerek magas hőmérsékleten inert atmoszférában történő bontása. Eredményeképpen olyan gázok, folyékony, illetve szilárd termékek keletkeznek, amelyek újra felhasználhatók.

A vizsgált minták

Az egyik vizsgált minta, a pamut ing címkéje szerint 100%-ban pamutot, a másik minta, a *viscose* felső pedig 95% *viscose*-t és 5% elasztánt tartalmazott.

Műszeres analitikai módszerek

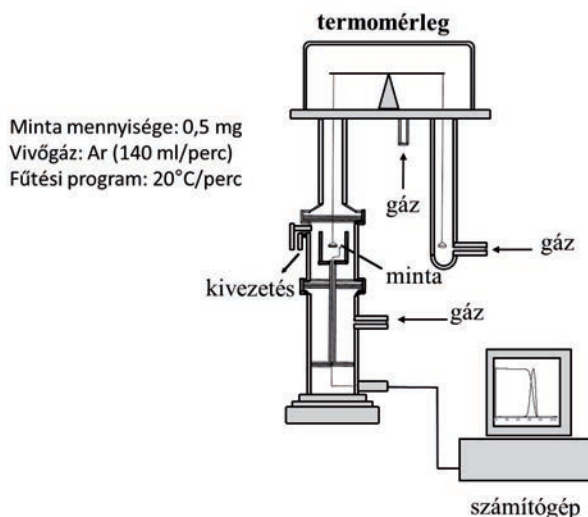
A kutatótábor folyamán két termo-analitikai mérési módszert alkalmaztunk:

1. Termogravimetria-tömegspektrometria (TG-MS)

A kutatás során csak a termogravimétert használtuk, amely a 2. ábra jobb oldalán látható. A méréstechnika lényege az, hogy műszer az általunk beállított felfűtési program szerint a mintát fűti, s közben folyamatosan méri és regisztrálja a



2. ábra



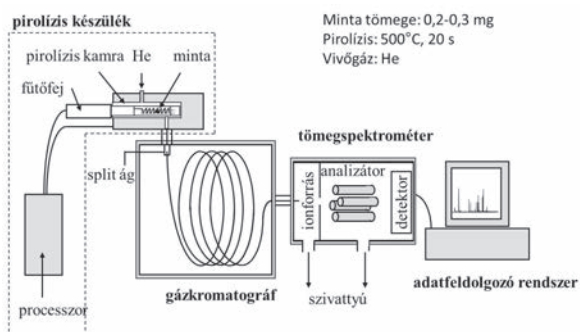
3. ábra

minta tömegének változását. Az általunk vizsgált mintákat 20 °C/perc felfűtési sebességgel 900 °C-ig hevítettük inert atmoszférában. A hőbontást azért végeztük lassú felfűtési programmal is, hogy információt kapjunk a mintáink fontosabb termikus tulajdonságairól, mint pl. a hőbomlás kezdete és vége, a hőbomlás sebességének maximuma és a szenes maradék mennyisége.

A kb. 0,5 mg tömegű mintát egy platina edénykébe helyeztük, majd a kemence gondos összeillesztése után, a 3. ábrán is látható módon, három helyről beáramló vivőgázzal (esetünkben Ar-nal) biztosítottuk az inert atmoszférát a hőbomláshoz. A folyamat során (a hőmérséklet növekedése következtében) a minta egy része gázneművé vált, és a műszer kivezetésén távozott. A számítógép folyamatosan regisztrálta a minta tömegét, így megkaptuk a bomlás termogravimetriás (TG) görbét. A TG görbe mutatja a hőmérséklet növekedése során bekövetkező %-os tömegcsökkenést, míg a TG görbe deriváltja (DTG görbe) a hőbomlás sebességét jelzi.

2. Pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria (pirolízis-GC/MS)

A pirolízis-GC/MS műszeregyüttes (4. ábra) három fő egységből áll, a pirolizátorból, gázkromatográfából és tömegspektrométerből. A pirolízis a pirolíziskamrában történik. A kb. 0,2-0,3 mg tömegű mintánkat egy kvarccsőbe tettük, amit a fűtőfej platinaspiráljába helyeztünk. A minta pirolízise 500 °C-on 20 másodpercig történt. A pirolízist azon a hőmérsékleten hajtottuk végre, ahol - a TG mérés eredményéből láthatóan - a hőbomlás már teljesen lejátszódott. A minta



4. ábra

pillanatszerű felfűtését a fűtőfej platinaspirálja biztosította. A mintából gáztermékek, pirolízis olaj és szenes maradék képződött. A gáz halmazállapotú termékek a vívógáz (He) segítségével az injektoron keresztül a gázkromatográfba jutottak. Itt a többkomponensű gáz molekulái nagyságuk, szerkezetük és polaritásuk szerint elváltak. A komponensek szétválasztása után a tömegspektrométer analízálta, detektálta a termékeket. Innen az adatok az adatfeldolgozó rendszerbe kerültek, ezt pedig a kiértékelés követte: a kapott kromatogramon a hőbomlás során képződő illékony komponenseknek megfelelő csúcsok láthatók. Az illékony komponensek minőségéből és mennyiségi arányukból visszakövetkeztethetünk a kiindulási anyagunkra.

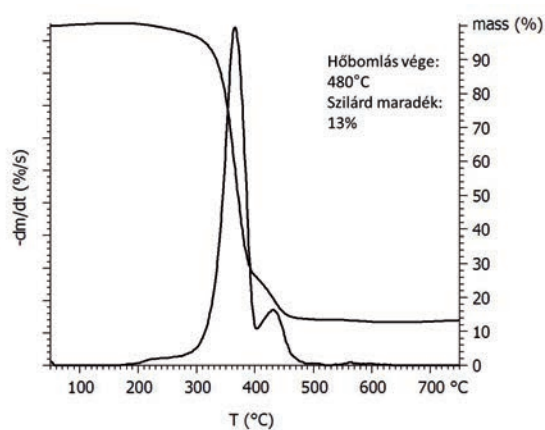
Az adatok kiértékelése

Az első vizsgált anyag a pamut ing volt (5. ábra).

Az anyag TG és DTG görbéiről megállapítható, hogy a hőbomlás kb. 200 °C-on kezdődik, 370 °C-on a legintenzívebb, és kb. 480 °C-on fejeződik be. A 6. ábráról szintén leolvasható,



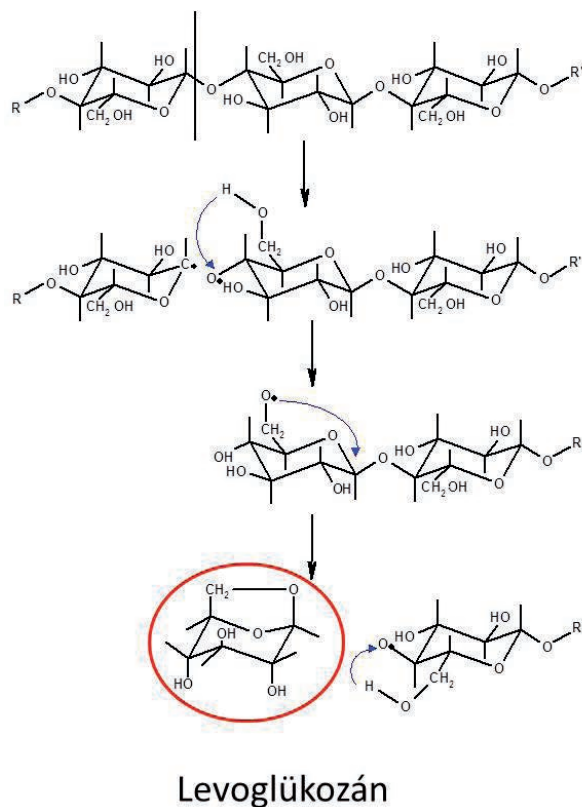
5. ábra



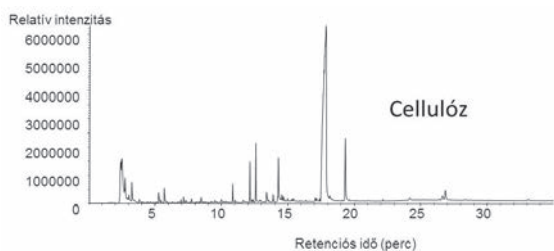
6. ábra

hogy a hőbomlás végén a szilárd maradék (szenes maradék) tömege kb. 13%-a a kiindulási tömegnek. A hőbomlás eredményei alapján állítottuk be a pirolízis kamra fűtési programját. Mielőtt a pamut inget pirolizáltuk volna, először a cellulózt vizsgáltuk meg, mivel a pamut (optimális esetben) 99%-a cellulóz. A cellulóz egy olyan poliszacharid, melynek egyik legjellegzetesebb hőbomlási végterméke a levoglükozán,

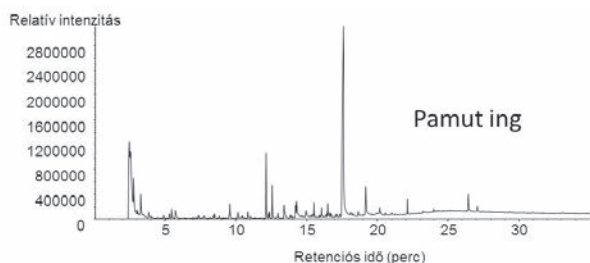
A cellulóz hőbomlása



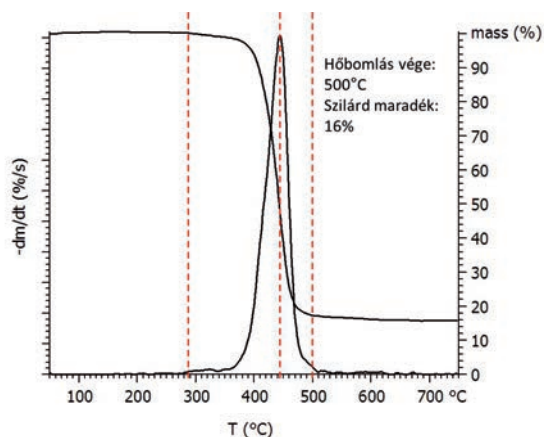
7. ábra



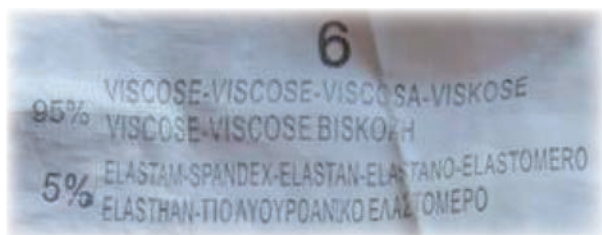
8. ábra



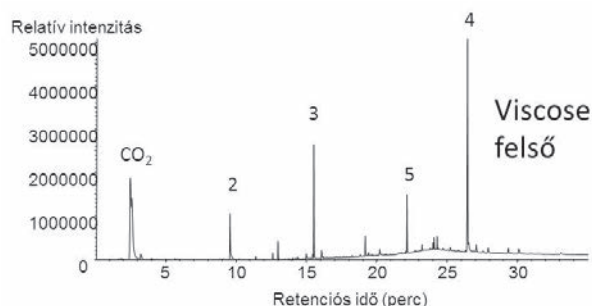
9. ábra



10. ábra



11. ábra



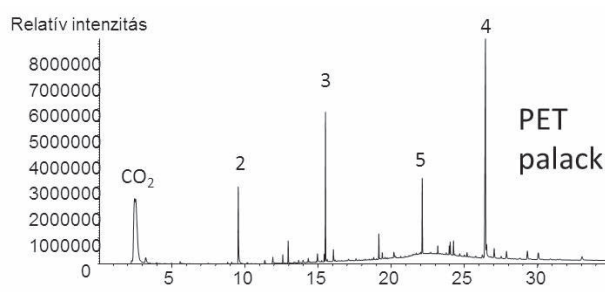
12. ábra

melynek megfelelő csúcs a 8. ábrán látható kromatogramon 18 perc retenciós időnél található. A cellulóz hőbomlási folyamatának feltételezett lépéseit a 7. ábra mutatja.

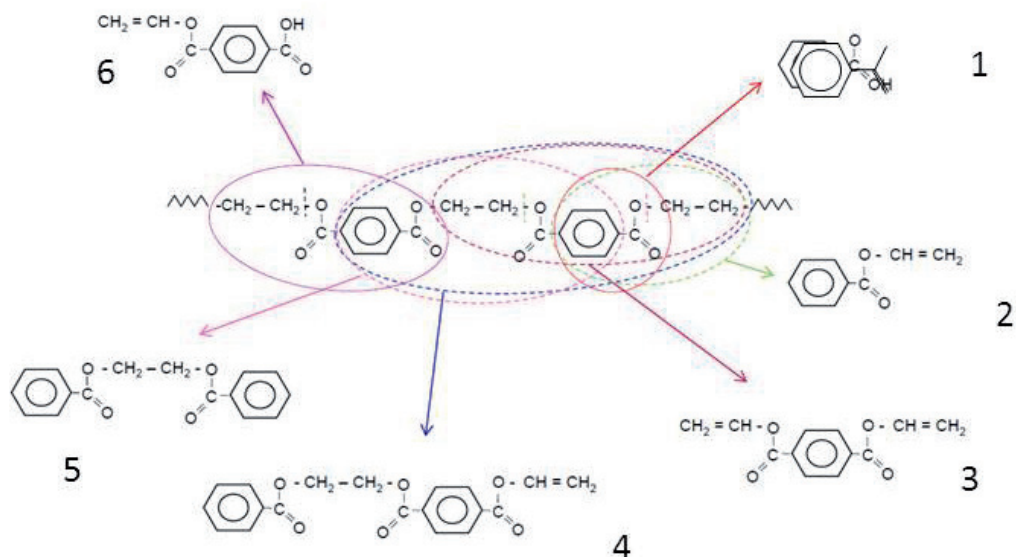
A pamut ing pirolízis-GC/MS vizsgálatával kapott kromatogram a 9. ábrán látható. A két kromatogramot összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy azok közel azonosak a termékek minőségét és mennyiségét illetően, tehát az ing valóban pamutból készült.

A második anyagunk egy *viscose* felső volt (5. ábra). Először ennek is a TG és DTG görbéit vizsgáltuk meg (10. ábra). A hőbomlás kb. 280 °C-on kezdődik, 450 °C-on a legintenzívebb, és 500 °C-on ér véget. Megállapítható az is, hogy a hőbomlás eredményeként keletkező szenes maradék tömege 16%-a a kiindulási tömegnek. A hőbomlás tehát 500 °C-on befejeződött, ezért ezen a hőmérsékleten végeztük következő mérésünket, a pirolízis-GC/MS-t. Mivel a *viscose* alapanyaga a cellulóz (a pamuthoz képest azonban másfajta eredetű növényi cellulóz), és a felső a bevarrt címke szerint 95%-ban ezt az anyagot tartalmazza (11. ábra), arra számítottunk, hogy a kromatogramja (12. ábra) nagyban hasonlítani fog a már előzőleg kiértékelt avicel (cellulóz) görbéire (8. ábra). Ezzel szemben sem a *viscose*, sem pedig az elasztán nyomait nem véltük felfedezni a bomlási termékek között.

Ezt követően megvizsgáltuk a ruha-alapanyagként is használt poli(etilén-tereftalát) (PET) hőbomlását egy PET-palack felhasználásával. A 13. ábrán látható hat terméket azonosítottuk be a palack kromatogramjának (14. ábra) kiértékelése során. Ezt követően a palack és *viscose* felső kromatogramjait hasonlítottuk össze, melyek szinte teljes mértékben megegyeztek. A főbb termékek a 12., 13. és 14. ábrákon beszámozva is láthatóak. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a „*viscose*” felső valójában poliészterből, vagyis műszálból készült.



14. ábra



13. ábra

Összefoglalás

A kutatótábor folyamán kétféle mérési módszerrel ismerkedtünk meg: a termogravimetriával és a pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometriával. A hozott anyagokról megállapítottuk, hogy az ing valóban pamutból készült (ezt a cellulózzal való hasonlóságával bizonyítottuk), míg a „viscose” felső alapanyaga valójában műszál (a PET palack anyagával megegyezően) (15. ábra).

A táborban szerzett kutatási tapasztalataink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az újrahaznosítandó anyagokat az eljárás előtt alaposan, körültekintően vizsgálni, majd szelektálni kell.

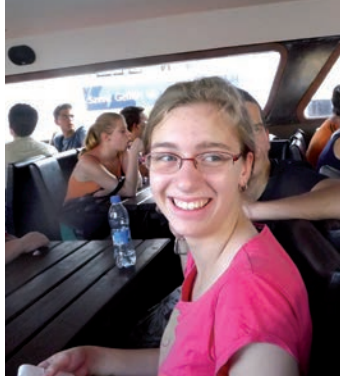


15. ábra

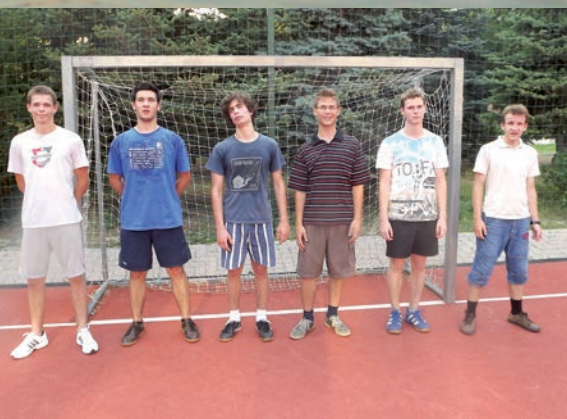
Köszönetnyilvánítás

Köszönjük témavezetőinknek Bozi Jánosnak, Czégény Zsuzsannának és Sebestyén Zoltánnak odaadó, lelkes segítségüket és támogató munkájukat, továbbá az összes kutatónak és segítőnknek,

akik lehetővé tették számunkra azt, hogy ebben az egy hétben betekinthessünk a kutatók mindennapjaiba, illetve a kutatási folyamatokba. Külön szeretnénk megköszönni Lendvayné Győrik Gabriellának, hogy odaadóan gondoskodott mindennapjainkról.



8 TÁBORI ÉLET KÉPEKBEN





9 HOZZÁJÁRULÁSOK

A kutatótábor létrejöttéhez a következő személyek járultak hozzá:

Dr. Balog József	Dr. Kollár Márton
Dr. Barthos Róbert	Dr. Kovács Péter
Berényi Szilvia	Kránicz Andrea
Bojtás Katalin	Dr. May Zoltán
Dr. Bozi János	Mezeiné Seres Ágota
Böőr Kata	Dr. Mihály Judith
Börcsök Bence	Mizsei Réka
Dr. Czégény Zsuzsanna	Dr. Mohai Miklós
Dr. Deák Andrea	Osváth Zsófia
Dr. Demeter Attila	Pataki Piroska
Drotár Eszter	Pávai Mária
Fekete Éva	Prodán Miklós
Dr. Ferenczi-Palkó Roberta	Sályi Gergő
Hanekné Antal Gabriella	Sebestyén Zoltán
Horváth Dániel Vajk	Somlyay Máté
Horváth Gergely	Szabó Ákos
Dr. Jablonkai István	Dr. Szabó László
Jámbor Andrea	Szabó Tamás
Dr. Jemnitz Katalin	Szigeti Mariann
Jobbágy Csaba	Takács Daniella
Kalmár Zoltán	Tardi Ilona
Keledi Gergely	Dr. Tompos András
Dr. Keresztes Zsófia	Trif László
Dr. Keszler Anna Mária	Dr. Valyon József
Dr. Keszthelyi Tamás	Wágner Ottó



MTA Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67. Tel.: (1) 438 1130
<http://www.ttk.mta.hu/intezetek/anyag-es-kornyezetkemiai-intezet/>
aki@chemres.hu

