

# **KUTATÓKÖZPONTI TUDOMÁNYOS NAPOK**

**2008.**

**ELŐADÁSÖSSZEFOGLALÓK**





## TARTALOM

oldalszám

### PLENÁRIS ELŐADÁS

Rockenbauer Antal	Származhat-e az $mc^2$ nyugalmi energia a spinmozgástól? Az elemi részecskék vortex modellje	7.
-------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------	----

### BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SEKCIÓ

<u>Sendula Róbert</u> , Sági Gyula	Konvergens és lineáris stratégiák új L-nukleozidok előállítására	11.
<u>Takács Daniella</u> , Nagy Ildikó, Riedl Zsuzsanna, Hajós György	Dienil-fenotiazinok redukciója – egy új borazingyűrű képződése	13.
<u>Rokob Tibor András</u> , Pápai Imre, Hamza Andrea, Stirling András, Soós Tibor	Frustrált Lewis-párok elméleti vizsgálata: termodinamika és katalízis	15.
<u>Dalicsek Zoltán</u> , Soós Tibor	Fázisjelölt katalizátorok és reagensek visszaforgatása	17.
Incze Mária, <u>Dörnyei Gábor</u> , Temesváriné Major Eszter, Egyed Orsolya, Szántay Csaba	A ( $\pm$ )-cikloklavin totálszintézise	19.
<u>Németh Krisztina</u> , Kremmer Tibor, Visy Júlia	Kapilláris elektroforézis-technika alkalmazási lehetőségei az alfa-1 savanyú glikoprotein (AGP) heterogenitásának vizsgálatában	21.
<u>Nyitrai Gabriella</u> , Lasztóczy Bálint, Kardos Julianna	Rekurrens ionáramok dinamikája in vitro epilepszia modellben: a Janus arcú GABA receptor	23.
<u>Molnár Tünde</u> , Barabás Péter, Palkovits Miklós, Kardos Julianna	Borostyánkősav hatása agyi $Ca^{2+}$ -ion hullámokra	25.
<u>Héja László</u> , Nyitrai Gabriella, Barabás Péter, Kardos Julianna	Serkentésből gátlás: Glu-GABA cserefolyamat, mint természetes védekező mechanizmus az epileptikus agyban	27.
<u>Jemnitz Katalin</u> , Veres Zsuzsa, Tugyi Regina, Vereczkey László	Gyógyszerinterakció-vizsgálatok humán és patkány primer hepatocita szendvicskultúrában	29.
<u>Daragics Katalin</u> , Fügedi Péter	(2-Nitrofenil)acetil: egy új, szelektíven eltávolítható védőcsoport	31.
<u>Csiki Zsuzsánna</u> , Iván Béla, Kemény Lajos, Fügedi Péter	Szénhidrátokkal módosított polimerek előállítása célzott génterápiás alkalmazásokhoz	33.
Héberger Károly	Kromatográfiás oszlopokat és megosztó fázisokat jellemző polaritási változók elemzése, kiválasztása és az oszlopok osztályozása	35.
<u>Sipos Szabolcs</u> , Egyed Orsolya, Jablonkai István	Alán-Strecker reakció: $\alpha$ -aminonitrilek szintézise cianidokból	37.
<u>Porrogi Pálma</u> , Bajusz Sándor, Reményi Attila, Katona Gergely, Harmat Veronika, Gráf László	Egy primata specifikus szerinproteáz, a humán tripszin 4tripeptid-aldehid inhibitorokkal alkotott komplexeinek szerkezetvizsgálata	39.

## NANOKÉMIAI ÉS KATALÍZISKUTATÁSI SZEKCIÓ

<u>Nagyné Naszályi Livia</u> , Ábrahám Nóra, André Ayrál, Hörvölgyi Zoltán	Multifunkciós Langmuir-Blodgett filmek szilika és cink-oxid nanorészecskékből	43.
<u>Tolnai Gyula</u> , Sajó István, Németh Péter, Mészáros Sándor	Mágneses effektusok különböző szerkezetű vas-oxid nanoobjektumokban	45.
<u>Szigyártó Imola Csilla</u> , Simándi László	Pirokatechin-oxidáz enzim funkcionális modellezése. Katalízis és/vagy inhibíció	47.
Kristyán Sándor	A multielektron-sűrűség tulajdonságai a Hohenberg-Kohn tételek és a variációs elv „között”	49.
<u>Somodi Ferenc</u> , Margitfalvi L. József	Hordozós aranykatalizátorok előállítása, módosítása és vizsgálata szénmonoxid oxidációjában	51.
<u>Tompos András</u> , Szabó Gy. Ervin, Pászti Zoltán, Margitfalvi L. József, Radnóczy György	A módosítók szerepe a szénmonoxid preferenciális oxidációjára tervezett többkomponensű Au/MgO katalizátorokban	53.
<u>Kollár Márton</u> , Rosenbergné Mihályi Magdolna	Hierarchikus pórusrendszerű aluminoszilikátok szintézise, jellemzése és katalitikus aktivitása	55.
<u>Solt Hanna</u> , Lónyi Ferenc	Indiumtartalmú zeolitkatalizátorok előállítása és aktivitása nitrogénmonoxid szelektív, katalitikus redukciójában metánnal	57.
<u>Marek Tamás</u> , Süvegh Károly, Sente Virág, Zelkó Romána	Hordozó és hatóanyag kölcsönhatásának vizsgálata pozitronannihilációs spektroszkópiával	59.
<u>Klencsár Zoltán</u> , Németh Zoltán, Kuzmann Ernő, Homonnay Zoltán, Vértes Attila, Athanassios Simopoulos, Eamonn Devlin, George Kallias, Jean-Marc Grenèche, Hakl József, Vad Kálmán, Mészáros Sándor, Cziráki Ágnes, S.K. De	La <sub>1-y</sub> Sr <sub>y</sub> Co <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> perovszkitok mágneses szerkezetének vizsgálata	61.
<u>Óvári László</u> , Deák László, Berkó András, Majzik Zsolt, Kiss János	Au-Rh és Au-Mo kétfémes nanoklaszterek létrehozása és jellemzése TiO <sub>2</sub> (110) felületen	63.

## SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ

<u>Varga Olívia</u> , Kubinyi Miklós, Vidóczy Tamás, Baranyai Péter, Bitter István	Fotokróm koronaéterek komplexei; egyensúly, kinetika, kiralitás	67.
<u>Hollóné Sitkei Eszter</u> , Szalontai Gábor, Lois Isabella, Gömöry Ágnes, Párkányi László, Besenyei Gábor	Sztérikus irányítás palládium/BIAN komplexek önszerveződési reakciójában (BIAN = bisz(arilimino)-acenaftén)	69.
<u>Domján Attila</u> , Nagyné László Krisztina, Vargha Viktória, Bajdik János, Hódiné Pintye Klára	Dipol-dipol kölcsönhatás a szilárd fázisú NMR-spektroszkópiában: térbeli közelség meghatározása, NMR-kristallográfia	71.
<u>Tárkányi Gábor</u> , Tőke Orsolya, Mizsei Réka, Németh Krisztina, Varga Gábor, Iványi Róbert, Jicsinszky László, Visy Júlia, Simonyi Miklós, Sente Lajos, Szemán Julianna	HPLC, CE és NMR együttműködés új, permetilezett β-ciklodextrin állófázis előállításában és jellemzésében	73.

<u>Czugler Mátyás</u> , Kudar Veronika, Párkányi László, Kardos György, Soós Tibor	Dinamikus Röntgen-krisztallográfia: bifunkciós szerves katalizátor : metanol 1:1 asszociátum kristályszerkezete	75.
<u>Kudar Veronika</u> , Rokob Tibor András, Stirling András, Pápai Imre, Czugler Mátyás	Reinecke-komplexek	77.
<u>Ozohanic Oliver</u> , Budai Lívía, Krenyácz Judit, Ludányi Krisztina, Kremmer Tibor, Vékey Károly, Drahos László	Az alfa-1 savas glikoprotein genetikai variánsainak vizsgálata	79.
<u>Antoine Memboeuf</u> , Andreas Nasioudis, Oscar Van Den Brink, Vékey Károly, Drahos László	Mass spectrometry of polyethylene glycols: evidence of structural and energetic interdependence	81.
<u>Stirling András</u> , Pápai Imre	Széndioxid-hidrolízis	83.
<u>Keresztury Gábor</u> , Marin Rogojerov, Tom Sundius	Sávpolarizációs irányok szerepe az IR-spektroszkópiában: szolvatációs modell alkalmazása nematikus oldatokra	85.

### **ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI SEKCIÓ**

<u>Szarka Györgyi</u> , Iván Béla	Poli(vinil-klorid) termooxidatív degradációjának vizsgálata oldatban	89.
<u>Mezey Péter</u> , Domján Attila, Iván Béla, Ralf Thomann, Rolf Mülhaupt	Amfifil kotérhálón alapuló szerves-szerveetlen nanohibrid anyagok	91.
<u>Verebélyi Klára</u> , Iván Béla	Polimerek környezetileg előnyös előállításának lehetőségei benzotrifluorid oldószerben	93.
<u>Bagdi Kristóf</u> , ifj. Pukánszky Béla, Pukánszky Béla	Fáziszeperáció hatása szegmentált poliuretán elastomerek tulajdonságaira	95.
<u>Dominkovics Zita</u> , Pataki Piroska, Bódiné Fekete Erika, Pukánszky Béla	Határfelületi kölcsönhatások polipropilén nanokompozitokban	97.
<u>Bartha Cecília</u> , Mohai Ilona, Károly Zoltán, Szépvölgyi János	Kerámia rétegek kialakítása plazmaszórással	99.
<u>Kereszturi Klára</u> , Szabó András, Tóth András, Marosi György, Szépvölgyi János	Poli(tetrafluor-etilén) felületmódosítása nyeregterezs gyorsatom-forrással	101.
Demeter Attila	4-(Dimetilamino)-piridin, $N^6, N^6$ -(dimetil)-adenin és velük rokon vegyületek fotofizikája	103.
Zügner Gábor László	Az acetyl-fluorid légkörkémiái kinetikája és fotokémiája	105.

# **PLENÁRIS ELŐADÁS**



## SZÁRMAZHAT-E AZ $mc^2$ NYUGALMI ENERGIA A SPINMOZGÁSTÓL? AZ ELEMI RÉSZECSKÉK VORTEX MODELLJE

Rockenbauer Antal

A Dirac-egyenlet korrekt leírást ad fermionok elektromágneses térben való mozgásáról, de a spint csupán mint „intrinsic” tulajdonságot definiálja, és nem kapcsol hozzá tényleges fizikai mozgást. Kísérletet teszünk egy új spin koncepció felvázolására, melyben a szokásos pontrészecke-moddal szemben a fermionokat véges kiterjedésű objektumoknak tételezzük fel. A nyugalmi energia és a spinmozgás kinetikus energiájának azonosságát onnan származtatjuk, hogy az  $\frac{1}{2} \hbar$  impulzusmomentumú izotrop forgást végző gömb  $mc^2$  kinetikus energiával rendelkezik, ha az  $m$  tömeg a felületen oszlik el és a perem forgási sebessége a  $c$  fénysebességgel egyenlő. Az elemi részecskék úgy szemléltethetők, mint a térben kialakuló izotrop örvények, melynek nyugalmi tömegét és energiáját az örvény forgási frekvenciája határozza meg. A forgás izotrop jellege helikális mozgással jöhet létre, amihez kétféle kiralitás tartozik, és ez okozhatja az anyag és antianyag létezését. A kiralitásra megmaradási törvény írható fel, ami egyaránt értelmezheti a részecske – antirészecske annihilációt, a párkeltési mechanizmust és a neutron béta-bomlási jelenségét. A spin kinetikus energia ekvivalenciája a nyugalmi energiával egyúttal magyarázatot ad a spinek anomális (kétszeres) Zeeman-energiájára is, mert a forgó töltés mágneses térrel való csatolása mellett evvel azonos nagyságú kinetikus energia is létrejön a spinmozgás és a Larmor-precesszió szuperpozíciója miatt.

A fermionok sugarát a spinforgás  $\omega$  frekvenciája határozza meg:  $r = c/\omega$ , ugyanakkor a sugár és tömeg szorzata  $m \cdot r = 3/4 \hbar/c$  univerzális invariáns valamennyi részecske számára. A speciális relativitáselmélet értelmében a  $c$  peremsebességgel forgó részecske tömege a saját rendszerben aszimptotikusan nulla, míg sugara végtelenül nagy lesz. A fermionok tehát saját rendszerükben a vákuum tulajdonságaival rendelkeznek, és így érthetővé válik, hogyan képződhet anyag - azaz tömeggel rendelkező részecske pár - a gammasugárzás becsapódása során. A párkeltés (örvénykeltés) hajtó ereje az elektromágneses sugárzás  $\hbar$  impulzus momentuma, amely átváltozik a keletkező két részecske  $\frac{1}{2} \hbar$  spinjévé.

A részecskék spinmozgása eredendően kvantummechanikai jelenség, aminek leírására a forgás belső koordinátáit kell figyelembe venni. Az ily módon átírt fermion egyenlet a kis energiájú kölcsönhatások esetén visszaadja a szokásos Dirac-egyenletet, mint elsőrendű perturbációt. Nagy energiájú folyamatokban lehetőség nyílik a javasolt egyenlet kísérleti ellenőrzésére is.

A részecskék vortex modellje alapján osztályozhatjuk a fermionok különböző típusait. Gyenge örvények esetén beszélünk a nulla, vagy nagyon kis tömegű neutrínókról, melyek csak gyenge kölcsönhatásban vesznek részt. Az első kritikus spin forgási frekvencia felett képződnek az elektronok és pozitronok, ekkor az örvények között vonzás illetve taszítás lép fel, más szóval a részecskék töltéssel is rendelkeznek. A második kritikus spin forgási frekvencia fölött képződnek a barionok, melyek összetett szerkezetű örvények és közöttük már az erős kölcsönhatás is fellép. A magerők által felépített atommagokban a nukleonok spinforgása kissé lelassul: ez a tömegdeficit forrása, amiből a magreakciók energiája származik.

A vortex modell új értelmezést ad a tehetetlen tömeg és a gravitáció kapcsolatára is. A részecske, mint a vákuumban képződő örvény, diszkontinuitást hoz létre, és a forgási frekvenciával arányos mértékben torzítja a részecskét körülvevő teret. Az így létrejövő görbült tér a gravitáció forrása az általános relativitáselmélet szerint. A tehetetlen tömeg viszont a görbült térszerkezet elmozdításával szemben fellépő inercia.





# **BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ**



# KONVERGENS ÉS LINEÁRIS STRATÉGIÁK ÚJ L-NUKLEOZIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Sendula Róbert, Sági Gyula

A D-antipódnál nagyobb aktivitású és kevésbé toxikus HIV-ellenes gyógyszer a 2'-dezoxi-3'-tia-L-citidin (Lamivudin) felfedezése 1991-ben mérföldkő volt az L-nukleozidok történetében, amelyekről nem természetes kiralitásuk miatt korábban nem is feltételezték, hogy biológiailag hatásosak lehetnek. Azóta több mint tíz további L-nukleozidról derült ki, hogy a megfelelő D-analagonoknál jobb a terápiás indexük, mivel 5'-trifoszfátjaik szelektívebb szubsztrátjai a vírus indukálta DNS polimerázoknak. Az említett vegyületeket, mint anti-HIV, -HBV és -leukémiás szereket törzskönyvezték, ill. a klinikai próbák előrehaladott stádiumában vannak.

Kiválasztott bázis- és cukor-módosítások kombinációival olyan új L-nukleozidok szintézisét tűztük ki célul, amelyek az eddig felismert szerkezet-hatás összefüggések alapján ugyancsak potenciális antivirális szerekeknek tekinthetők. Először L-arabinózból, ill. D-galaktózból kiindulva olyan L-ribofuranozil-acetátok (a konvergens nukleozid szintézisekhez felhasználható cukor szintonok) előállítását céloztuk meg, amelyek az elsősorban módosítani kívánt C2-helyzetben vagy szubsztituenszt vagy ortogonális hidroxilvédőcsoportot tartalmaznak. E munka során kiderült, hogy a szintézisek utolsó lépése az 1-OMe→1-OAc szubsztitúció csak az elektronszívó 2,3,5-tri-O-acil (O-Ac vagy O-Bz) védőcsoportok jelenlétében játszódik le, míg az elektronküldő TIPDS-, PMB-, ill. Bn-védőcsoportok alkalmazása esetén csak nemkívánt mellékreakciók mennek végbe.

Az 1-O-Ac-2,3,5-tri-OBz-L-ribofuranóz Vorbrüggen-kapcsolásával különböző célokra több L-nukleozidot is preparáltunk, de a hozamok alapján úgy tűnt, hogy a pirimidin származékok esetében az alternatív lineáris szintézisút egyszerűbb és gazdaságosabb. Így L-arabinózból kiindulva négy lépésben viszonylag jó bruttó termeléssel preparálható az N<sup>1</sup>-(2,3,5-tri-OAc-β-L-arabinofuranozil)-uracil, ami mint kulcsintermedier, számos 5-szubsztituált uracil- és -citozin L-nukleozid szintéziséhez szolgál kiindulási anyagként. E stratégia alkalmazásával a tervezett cukormódosítások a bázisszubsztitúciók után dezacetilezés, a megfelelő cukor OH-csoportok szelektív védelme, végül a szabad OH-csoport átalakítása útján építhetők be.

## IRODALOMJEGYZÉK

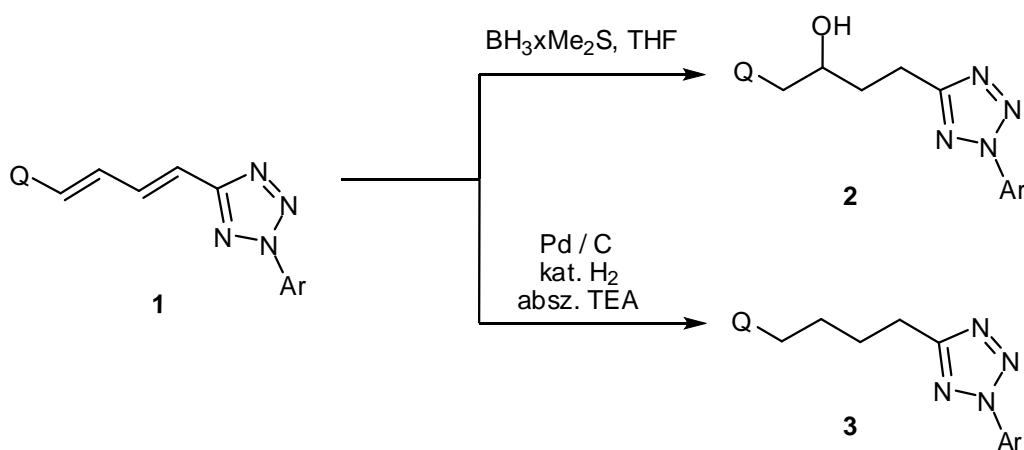
1. Sendula R, Sági Gy  
Új szintézisutak L-ribonukleozidok előállítására  
MKE Centenárium Vegyészkonferencia, Sopron 2007. máj. 29-jún. 1. Összefoglalók,  
p. 369
2. Sendula R, Sági Gy  
Új szintézisutak L-ribonukleozidok előállítására  
XXX. Kémiai Előadói Napok, Szeged 2007. okt. 29-31. Összefoglalók, pp. 65-69
3. Sendula R, Sági Gy  
Kísérletek módosított L-ribofuranozil-acetátok szintézisére  
MTA KK Doktori Iskola, Mátrafüred 2008. ápr. 21-22.

# DIENIL-FENOTIAZINOK REDUKCIÓJA – EGY ÚJ BORAZINGYŰRŰ KÉPZŐDÉSE

Takács Daniella, Nagy Ildikó<sup>1</sup>, Riedl Zsuzsanna, Hajós György

Kutatócsoportunkban régóta foglalkoznak heterociklusos diének előállításával és reakcióképességének vizsgálatával [1]. Az utóbbi időben különös figyelem fordult a fentiazinnal szubsztituált vegyületek szintézisére [2], mert számos esetben a biológiai kísérletek során jelentős MDR-gátló hatást észleltek.

A korábban kidolgozott szintézisutat követve különbözően szubsztituált tetrazolidiéneket (**1**) állítottunk elő. A diénlanc kettőskötéseinek redukcióját (telítését) vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy borán dimetilszulfid reagenssel a láncba egy hidroxilcsoport épül be és **2** típusú vegyületek izolálhatók. Néhány esetben a reakcióelegyből egy stabil, bór-tartalmú vegyületet - mint e folyamat köztitermékét - is izoláltunk.



Q: H, CH<sub>3</sub>, pirrolidin, 4-metil-fenil, fentiazin

A diénlanc teljes telítődését tapasztaltuk abban az esetben, amikor katalitikus hidrogénezést (10%-os Pd/C) alkalmaztunk és **3** típusú butil-tetrazolok keletkeztek. A fenotiazinnal szubsztituált diének esetében a redukció trietilamin jelenlétében játszódott le, s a folyamat érdekessége, hogy a kénatom jelenléte nem gátolta a hidrogénezést.

Az előadás a kísérleti munka részleteit ismerteti, és az átalakulások lehetséges mechanizmusát elemzi.

<sup>1</sup>BioBlocks Magyarország Kft.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Messmer A, Hajós G, Tímári G  
Stereo-electronic control in ring-opening of bridge-head nitrogen containing fused azolium salts  
TETRAHEDRON, 48 (39) : 8451-8458 (1992)
2. Nagy I, Riedl Zs, Hajós Gy, Messmer A, Gyémánt N, Molnár J  
Synthesis of new tetrazolyldienylphenothiazines as potential multidrug resistance inhibitory compounds  
ARKIVOC, VII : 177-182 (2004)

## FRUSZTRÁLT LEWIS-PÁROK ELMÉLETI VIZSGÁLATA: TERMODINAMIKA ÉS KATALÍZIS

Rokob Tibor András, Pápai Imre, Hamza Andrea, Stirling András, Soós Tibor

A sztérikus tényezők sokszor akadályozzák kémiai reakciók végbemenetelét. Nagy térkitöltésű szubsztituenseket hordozó Lewis sav–bázis párok esetén például megfigyelték, hogy a datív kötés nem jön létre. Ezeket a párokat Stephan és munkatársai frusztrált Lewis-pároknak nevezték el. Ez a frusztráció azonban meglepő reaktivitáshoz vezethet: bizonyos frusztrált párok képesek a H<sub>2</sub>-molekulát elhasítani, illetve kettős kötések közvetlen hidrogénezését katalizálni. Ilyen reakciókat enyhe körülmények között korábban csak átmenetifémek felületén vagy komplexeiben figyeltek meg.

Munkánk során elméleti kémiai számítások segítségével törekedtünk ezeknek a rendszereknek a megértésére. A  $P(t-Bu)_3 + B(C_6F_5)_3 + H_2 \rightarrow [(t-Bu)_3PH]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$  reakció mechanizmusának részletes vizsgálata alapján javasoltunk egy általános modellt. Rámutattunk, hogy a foszfin- és boránmolekula másodlagos kötőerők révén történő asszociációja egy gyenge komplexet (a „frusztrált komplexet”) hozhat létre, melyben a savas és bázisos centrumok organizálva vannak a H<sub>2</sub> (vagy más kisméretű) molekulával való kooperatív kölcsönhatáshoz. Részletesen tanulmányoztuk a fragmenseket és molekulapályákat, melyek részt vesznek a hidrogénmolekula erős polarizálódásához, majd felszakításához vezető kölcsönhatásban. Megállapítottuk, hogy a P–B datív kötés hiánya reaktánsoldali destabilizációt jelent, amelynek köszönhetően kicsi az aktiválási gát és exoterm lesz a reakció. Ez a modell magyarázza a P(t-Bu)<sub>3</sub> + B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> pár olefinekkel való reakcióját, illetve annak regioselectivitását is.

Vizsgáltuk a nemkovalens asszociációt és hidrogénhasítási reakció termodinamikáját különböző frusztrált párok esetén. Számításokkal alátámasztottuk, hogy a hidrogénhasítási reakció kimenetele kapcsolatba hozható a pár tagjainak összesített savi, illetve báziserősségével. Részletesen jellemeztük egy frusztrált párokon alapuló katalitikus hidrogénezési rendszer reakciómechanizmusát. Megmutattuk, hogy az irodalomban javasolt katalitikus kör kiegészíthető egy alternatív, autokatalitikus úttal.



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Rokob TA, Hamza A, Stirling A, Soós T, Pápai I  
Turning frustration into bond activation: a theoretical mechanistic study on heterolytic hydrogen splitting by frustrated Lewis pairs  
ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION 47(13): 2435-2438 (2008)
2. Stirling A, Hamza A, Rokob TA, Pápai I  
Concerted attack of frustrated Lewis acid–base pairs on olefinic double bonds: A theoretical study  
CHEMICAL COMMUNICATIONS 27 : 3148-3150 (2008)

## FÁZISJELÖLT KATALIZÁTOROK ÉS REAGENSEK VISSZAFORGATÁSA

Dalicsek Zoltán, Soós Tibor

Az új funkciójú és szerkezetű vegyületek iránti folyamatos igény nagy lendületet adott az ezekhez vezető szintetikus eljárások fejlesztésének. Az egyik sarkalatos feladat ezen a területen, hogy olyan módszereket fejlesszünk ki, amelyek a termékek tisztításának gyorsításával ugrásszerűen növelik meg az új vegyületek szintézisének sebességét. Ebből a célból számos szilárd és folyadék fázisú fázisjelölési módszert dolgoztak ki. A fázisjelölt reagensek iránti igény megjelent a nagyméretű gyártási folyamatoknál is, ugyanis az ipari szereplők egyre fokozottabban elvárják a költséghatékonyságot és a zöld (vagy kevésbé szennyező) eljárások alkalmazását. Az ígéretes eredmények ellenére a fázisjelölt reagensek magas előállítási költsége, illetőleg nehézkes, többlépéses szintézise még lassítja elterjedésüket.

A közelmúltban kifejlesztett fluoros kémia egy olyan hatékony, oldatfázisú jelölési módszert kínál, amely a perfluoroalkil-vegyületek lipofób és hidrofób jellegén alapszik. Ezt a technikát sikeresen alkalmazták katalitikus folyamatokban, párhuzamos szintéziseknél és a biológiai vizsgálatok során is. A kezdeti kétfázisú alkalmazások perfluoralkánokat, mint oldószereket használtak a katalizátor visszaforgatásához. Azonban számos gyakorlati aggály – főleg a perfluoralkánok drágasága és feldúsulása az élőszervezetekben – vezetett a módszer további finomításához. Előadásomban bemutatom a fluoros kémia általunk történt kiterjesztését: az egyszerűbb, olcsóbb és a lehető legkisebb perfluoroalkil-láncot, a trifluorometil-csoportot használó fázisjelölést. Ezen fázisjelölés alkalmazhatósága alapvetően függ a megfelelő oldószerelemek kiválasztásától, amelyet víz hozzáadásával lehet elérni. A módszer megtartja a „könnyű fluoros” módszer összes előnyös tulajdonságát, azonban elkerüli a költséges, biológiailag felhalmozódó, hosszú perfluoroalkil-csoportok használatát.

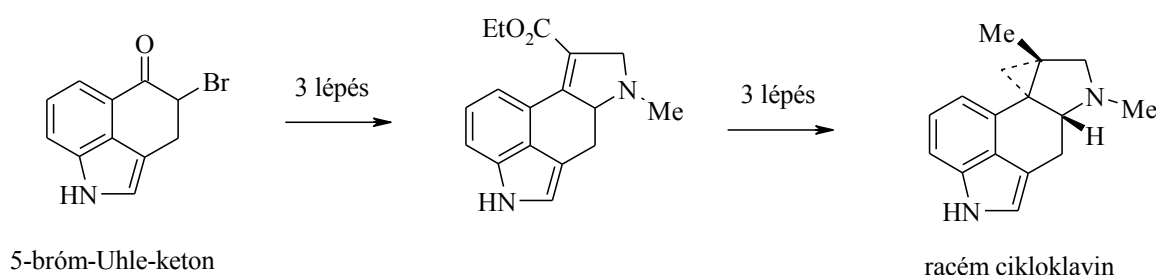
## IRODALOMJEGYZÉK

1. Dalicsek Z, Pollreisz F, Gömörly Á, Soós T  
Recoverable fluorous CBS methodology for asymmetric reduction of ketones  
ORGANIC LETTERS, 7 (15) : 3243-3246 (2005)
2. Dalicsek, Z; Soós, T  
Recoverable fluorous CBS methodology for asymmetric reduction of ketones  
LETTERS IN ORGANIC CHEMISTRY 3 (2) : 81-81 (2006)
3. Dalicsek Zoltán, Pollreisz Ferenc, Soós Tibor  
Goldilock's effect in catalyst recycling: Trifluoromethyl group as an efficient phase tag  
for immobilization using tuned aqueous systems  
ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION (közlésre beküldve)

## A (±)-CIKLOKLAVIN TOTÁLSZINTÉZISE

Incze Mária, Dörnyei Gábor, Temesváriné Major Eszter, Egyed Orsolya, Szántay Csaba

Az elmúlt években sikeresen megvalósítottuk a (+)-lizergsav és a belőle előállítható  $\alpha$ -ergokriptin, továbbá más, gyógyászatilag hasznosítható származékok totálszintézisét [1]. Az eljárást szabadalmaztattuk [2]. A későbbiek során kísérleteket végeztünk más ergolinvázas természetes vegyületek (alkaloidok) totálszintézisére, melyek eredményeképpen előállítottuk a vegyületcsalád egyetlen, eddig még nem szintetizált tagját, a (±)-cikloklavint.



A szintézist, miként a (+)-lizergsav előállításánál, az indol-3-propionsavból hat lépésben kialakított kulcsintermedierből, az 5-bróm-Uhle ketonból valósítottuk meg. Ezen intermedierből az 5-tagú D-gyűrűt tartalmazó D-nor-ergolin származékot, majd ebből a (±)-cikloklavint állítottuk elő [3].

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Moldvai I, Temesvári-Major E, Incze M, Szentirmay É, Gács-Baitz E, Szántay Cs  
Enantioefficient synthesis of alpha-ergocryptine: First direct synthesis of (+)-lysergic acid  
JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 69 (18) : 5993-6000 (2004)
2. Szántay Cs, Moldvai I, Temesváriné Major E, Incze M, Gács E  
Eljárás (+)-lizergsav szintetikus előállítására. Szabadalmi bejelentés (2004).
3. Incze, M; Dörnyei, G; Moldvai, I, Temesvári-Major E, Egyed O, Szántay Cs  
New routes to clavine-type ergot alkaloids. Part 2: Synthesis of the last, so far not yet synthesized member of the clavine alkaloid family, (+/-)-cycloclavine  
TETRAHEDRON 64 (13) : 2924-2929 (2008)



# KAPILLÁRIS ELEKTROFORÉZIS-TECHNIKA ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI AZ ALFA-1 SAVANYÚ GLIKOPROTEIN (AGP) HETEROGENITÁSÁNAK VIZSGÁLATÁBAN

Németh Krisztina, Kremmer Tibor, Visy Júlia

A kapilláris elektroforézis (CE) egy nagy felbontóképességű, kis anyagigényű, egyszerű, sokoldalú, gyors és hatékony elválasztástechnikai módszer, amely lehetőséget ad egy minta komponenseinek elválasztására a töltés/tömeg arány, méret, hidrofóbicitás és/vagy affinitás alapján. A vizsgálandó anyagok tulajdonságainak és az elválasztás kölcsönhatásainak megfelelően a CE metodikák több válfaja alakult ki, ún. kapilláris zónaelektroforézis (CZE), micelláris elektrokinetikus kromatográfia, izotachoforézis, kapilláris izoelektromos fókuszálás (cIEF), affinitási kapilláris elektroforézis, nem-vizes közegű kapilláris elektroforézis, kapilláris gél-elektroforézis, kapilláris elektrokromatográfia. A CE számos alkalmazási területe között a szervetlen és szerves ionok, gyógyszerhatóanyagok és metabolitok, fehérjék szerkezeti és funkcionális (ligand/receptor kölcsönhatás, enzimaktivitás) vizsgálata, királis elválasztások, DNS/RNS kutatás (Humán Genom Project), sejtelektroforézis, nanorészecskék méretének meghatározása említendő.

Az AGP a szérum egyik fontos, akutfázis fehérjéje, amely a gyógyszerhatóanyagok szállításában, ill. gyulladásos és daganatos folyamatokban is szerepet játszik. A molekulárisan heterogén AGP a glikoproteomika egyik célmolekulája. Oligoszaccharid, illetve aminosav tartalmának és szerkezetének eltérései különböző biológiai funkciókban manifesztálódhatnak.

A cukor oldalláncok antennáris szerkezetéből adódó mikroheterogenitás vizsgálata céljából a korábbiaknál nagyobb felbontást biztosító CZE-technikát fejlesztettünk ki. Módszerünkkel megállapítottuk, hogy daganatos betegségekben (Hodgkin-, non-Hodgkin limfóma, petefészek- és bőrdaganat) főleg a savanyúbb karakterű, nagyobb szialinsav-tartalmú AGP glikoformák szaporodnak fel.

Planáris izoelektromos fókuszálással és immobilizált pH-gradiens alkalmazásával három fő AGP genetikai variánst ( $pI= 4.93, 5.03$  és  $5.06$ ) lehet kimutatni. Az eltérő aminosav-összetételű genetikai variánsok elválasztása elsősorban gyógyszerkötő képességük vizsgálatában fontos. A kifejlesztés alatt álló cIEF-metodika gyorsabb és pontosabb analízist tesz lehetővé.



## REKURRENS IONÁRAMOK DINAMIKÁJA IN VITRO EPILEPSZIA MODELLBEN: A JANUS ARCÚ GABA RECEPTOR.

Nyitrai Gabriella, Lasztóczy Bálint, Kardos Julianna

Az epileptikus roham során nagyszámú idegsejt szinkronizált aktivációja akaratlan izommozgásokat és eszméletvesztést eredményez, miközben az EEG nagy amplitúdójú feszültség-ingadozásokat regisztrál. A szokásos antiepileptikus gyógyszerek nem hatékonyak valamennyi típusú epilepszia esetén, ezért kialakulása mechanizmusának vizsgálata elméleti és klinikai szempontból is nagy érdeklődésre tart számot. Hipomagnéziás oldattal patkány agyszeletben *in vitro* kiváltott rohamszerű aktivitás (SLE) sok jellemzőjében hasonló az *in vivo* regisztrált epileptikus rohamhoz. Az epileptikus aktivitás kiváltó oka a sejtekre érkező serkentő glutaminsav (Gluerg) és a gátló gamma-aminovajsav (GABAerg) által szabályozott hatások egyensúlyának felborulása. Célunk az epileptikus roham kialakulásában szerepet játszó GABAerg *versus* Gluerg hatások relatív súlyának a megismerése volt. Az idegsejtekre érkező, GABA által aktivált Cl<sup>-</sup>-áramok és a Glu által aktivált (Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>)-áramok nagyságát és időbeli lefutását, valamint az epileptikus aktivitás mintázatát milliszekundumos időskálán vetettük össze. A GABAerg áramok lefutása teljes szinkronban volt az epileptikus aktivitás fokozatos kialakulásával, a roham kezdetével és a sejtek tüzelésével. Ezzel ellentétben, a Gluerg áramok néhány milliszekundumot késtek az epileptikus aktivitáshoz képest. Paradox módon úgy tűnik tehát, hogy nem a serkentő Gluerg, hanem a gátló GABAerg bemenetek szinkronizációja segíti elő aktívan a roham elindulását. Feltételezzük, hogy a [Cl<sup>-</sup>]-gradiens csökkenése eredményezi a GABA gátló hatásának megszűnését, sőt akár serkentésbe fordulását. Ugyanakkor, a GABAa receptor antagonistá picrotoxin felgyorsította az epileptikus aktivitást, csökkentve az SLE-k közötti szüneteket – alátámasztva a GABA általános gátló hatását. Mivel a picrotoxinnal valamennyi GABAerg gátlást leblokkoltuk a szeletben, eredményeink az idegi hálózat és többféle GABA receptor komplex kölcsönhatására utalnak. Eredményeink felhívják a figyelmet a GABA potenciálisan ellentétes hatásaira epilepsziában, ami hasznos információ lehet az antiepileptikus gyógyszerek tervezésében is.





## BOROSTYÁNKŐSAV HATÁSA AGYI $\text{Ca}^{2+}$ -ION HULLÁMOKRA

Molnár Tünde, Barabás Péter, Palkovits Miklós<sup>1</sup>, Kardos Julianna

Korábbi munkáinkban bemutattunk egy olyan membránfehérjét, mely a citromsav-ciklusban szerepet játszó borostyánkősavat és az agyban természetesen előforduló gamma-hidroxi vajsavat (GHB) specifikusan köti [1, 2]. További vizsgálataink alapján feltételeztük, hogy ez a fehérje egy új, borostyánkősav-kötő GHB receptor altípus, amely a réskapcsolatokat gátló karbenoxolonnal (CBX) is kölcsönhat [3]. Mivel napjainkban a GHB mint “folyékony extasy” egyre elterjedtebbé vált, ráadásul pontos hatásmechanizmusa sem ismert, ezért rendkívül fontos, hogy a GHB, a borostyánkősav és a réskapcsolatok között fellépő kölcsönhatásokat tisztázzuk. Ennek érdekében a réskapcsolatok vizsgálatára alkalmas *in vitro* modellt fejlesztettünk ki.

Patkányból készített akut agyszeleteket használtunk, melyeket intracelluláris  $\text{Ca}^{2+}$ -ion indikátorral (Fluo 4 AM) festettünk és a réskapcsolatokon keresztül terjedő, ATP-vel kiváltott  $\text{Ca}^{2+}$ -hullámokat konfokális lézermikroszkóppal követtük. A  $\text{Ca}^{2+}$ -hullámban résztvevő sejtek számának ( $\Delta N/N$ ) és fluoreszcencia intenzitásának változását ( $\Delta F/F$ ) figyeltük borostyánkősav, GHB és CBX jelenlétében és távollétében. Azt tapasztaltuk, hogy mindhárom vegyület különbözőképpen változtatja a sejtszámot és a sejtek fluoreszcenciáját. 50  $\mu\text{M}$  borostyánkősav szignifikánsan növelte a  $\Delta N/N$  és  $\Delta F/F$  értékeket egyaránt, míg nagyobb koncentrációban (0.2-2 mM) növelte ugyan a  $\Delta N/N$ -t, de csökkentette  $\Delta F/F$  értékét. GHB (50  $\mu\text{M}$ ) szintén növelte a  $\Delta N/N$  és  $\Delta F/F$  értékeket, viszont 2 mM GHB nem volt hatással. CBX (0.1-1 mM) szignifikánsan csökkentette a  $\Delta N/N$  és a  $\Delta F/F$  értékeket, sőt, borostyánkősavval egyidejű alkalmazása gátolta annak  $\Delta N/N$  és  $\Delta F/F$  növelő hatását.

Eredményeink alapján feltételezhetjük, hogy funkcionális kölcsönhatás áll fenn a borostyánkősav és a réskapcsolatok között, illetve feltételezhető, hogy a borostyánkősav-kötő GHB receptor altípus egy réskapcsolatban résztvevő fehérje.

<sup>1</sup>MTA-SE, Neuromorfológiai és Neuroendokrinológiai Laboratórium, Budapest

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Molnár T, Kútiné-Fekete E, Kardos J, Simon-Trompler E, Palkovits M, Emri Zs  
Metabolic GHB precursor succinate binds to gamma-hydroxybutyrate receptors:  
Characterization. of human basal ganglia areas Nucleus Accumbens and Globus Pallidus  
JOURNAL OF NEUROSCIENCE RESEARCH, 84 (1) : 27-36 (2006)
2. Molnár T, Visy J, Simon Á, Moldvai I, Temesvári-Major E, Dörnyei G, Kútiné Fekete E,  
Kardos J  
Validation of high-affinity binding sites for succinic acid through distinguishable binding  
of gamma-hydroxybutyric acid receptor-specific NCS 382 antipodes.  
BIOORGANIC AND MEDICINAL CHEMISTRY LETTERS (nyomtatásban)  
doi: 10.1016/j.bmcl.2008.08.083
3. Molnár T, Barabás P, Héja L, Kútiné-Fekete E, Lasztóczy B, Szabó P, Nyitrai G, Simon-  
Trompler E, Hajós F, Palkovits M, Kardos J  
Gamma-hydroxybutyrate binds to the synaptic site recognizing succinate  
monocarboxylate: A new hypothesis on astrocyte-neuron interaction via the protonation of  
succinate  
JOURNAL OF NEUROSCIENCE RESEARCH 86 (7): 1566-1576 (2008)
4. Molnár T, Kútiné-Fekete E, Kardos J, Palkovics M  
Characterization of specific succinate binding site in brain synaptic membranes  
IDEGGYÓGYÁSZATI SZEMLE-CLINICAL NEUROSCIENCE 60 (3-4): 201-204  
(2007)

## **SERKENTÉSBŐL GÁTLÁS: GLU-GABA CSEREFOLYAMAT, MINT TERMÉSZETES VÉDEKEZŐ MECHANIZMUS AZ EPILEPTIKUS AGYBAN**

Héja László, Nyitrai Gabriella, Barabás Péter, Lasztóczy Bálint, Kardos Julianna

A glutaminsav (Glu) és a gamma-aminovajsav (GABA) a központi idegrendszer fő serkentő, illetve gátló neurotranszmitter molekulái. Az idegrendszer működése szempontjából elengedhetetlen az általuk mediált serkentő és gátló folyamatok közötti egyensúly állandó biztosítása. Ennek az egyensúlynak a megbomlása, különösen pedig a serkentő ingerületátvitel kóros felerősödése áll számos idegrendszeri betegség, például az epilepszia vagy az ischémia hátterében. Az előadásban egy olyan, korábban fel nem ismert természetes védekező mechanizmust mutatunk be, amely a fokozott serkentés hatására aktiválódik és a serkentő Glu-t gátló GABA-ra cseréli az extracelluláris térben. A mechanizmus hátterében a gliális Glu és GABA transzporterek összehangolt működése áll, aminek során a gliasejtek a Glu-felvétellel együtt járó  $\text{Na}^+$ -ion beáramlást használják fel a GABA-kibocsátás hajtóerejeként. Mivel a Glu-GABA cserefolyamat csak a fokozott serkentés hatására jelenik meg, a benne résztvevő fehérjék ideális célpontot jelentenek új, pathomechanizmus-specifikus terápiás szerek kifejlesztéséhez.



## GYÓGYSZERINTERAKCIÓ-VIZSGÁLATOK HUMÁN ÉS PATKÁNY PRIMER HEPATOCITA SZENDVICKULTÚRÁBAN

Jemnitz Katalin, Veres Zsuzsa, Tugyi Regina és Vereczkey László

Az ABC (ATP Binding Cassette) transzporterek szerepe meghatározó a gyógyszerek felszívódásában, megoszlásában és eliminációjában, több gyógyszer egyidejű alkalmazása során a transzportereken lejátszódó interakciók alapvetően megváltoztathatják egyes hatóanyagok farmakokinetikai paramétereit. Számos májkárosodás hátterében, sokszor a nem megfelelő gyógyszerválasztás következtében, a transzporterek megváltozott működése, gátlása, indukciója, aktiválása áll. Munkánkban néhány hepatotoxikus gyógyszer hatását vizsgáltuk esszenciális apikális transzporterek (multidrug resistance-associated protein, MRP2; bile salt export pump BSEP; multidrug-resistance protein MDR1; breast cancer resistance protein BCRP) működésére.

A kísérleteket szendvics konfigurációban tartott primer humán és patkány hepatocitákon végeztük. Szendvicskultúrában a sejtek között néhány nap alatt funkcionális epe-kapilláris rendszer alakul ki, lehetővé téve a kanalikuláris és a bazolaterális transzporterek működésének egymástól független vizsgálatát. A transzporterek aktivitását specifikus szubsztrátjaik kanalikuláris effluxának mérésével határoztuk meg, és vizsgáltuk néhány kolesztázist okozó gyógyszer (indometacin, probenecid, benzobromaron, ciklosporin A stb.) hatását a transzport sebességére. Az MRP2 szubsztrátjainak transzportja szubsztráttól és modulátortól függően nőtt vagy csökkent. Ez a pozitív vagy negatív kooperáció a szubsztrát és modulátor koncentrációjától egyaránt függött. Ilyen interakciót eddig csupán izolált membrán vezikulákon tapasztaltak, először mi mutattuk be, hogy sejtes modellen és in vivo is lejátszódó folyamatokról van szó. A BSEP megfelelő működése elengedhetetlen az egészséges epeszekrécióhoz, gátlása kolesztázishoz, súlyos májkárosodáshoz vezet. A klinikai tapasztalatok alapján ismert kolesztatikus troglitazon és ciklosporin A erős BSEP gátlást mutatott patkány és humán hepatocitákban is. Az MDR1 és BCRP gátlása megváltoztatja az átjutást különféle barrieréken (vér-agy gát, vér-placenta gát) toxikus mellékhatásokat okozva. A specifikus BCRP gátló Ko134 és novobiocin szignifikánsan csökkentette a kanalikuláris transzportot, az MDR1 működését verapamillal és ciklosporin A-val gátoltuk.

Annak tisztázása, hogy egyes gyógyszerek hogyan befolyásolják a transzporterek expresszióját, segít rávilágítani a transzporterek szerepére az e gyógyszerek által kiváltott hepatotoxikus folyamatokban, és új terápiás lehetőségeket nyújthat.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Lengyel Gy, Veres Zs, Szabó P, Vereczkey L, Jemnitz K  
Canalicular and sinusoidal disposition of bilirubin mono- and diglucuronides in sandwich-cultured human and rat primary hepatocytes  
DRUG METABOLISM AND DISPOSITION, 33 (9) : 1355-1360 (2005)
2. Lengyel Gy, Veres Zs, Tugyi R, Vereczkey L, Molnár T, Glavinas H, Krajcsi P, Jemnitz K  
Modulation of sinusoidal and canalicular elimination of bilirubin-glucuronides by rifampicin and other cholestatic drugs in a sandwich culture of rat hepatocytes  
HEPATOLOGY RESEARCH 38(3): 300-309 (2008)
3. Jemnitz K, Veres Zs, Tugyi R, Vereczkey L  
Share of biliary efflux transporters in the clearance of rosuvastatin in sandwich culture of primary rat hepatocytes  
BIOCHEMICAL PHARMACOLOGY (benyújtva)
4. Herédi-Szabó K, Glavinas H, Kis E, Méhn D, Báthori G, Veres Zs, Kóbori L, von Richter O, Jemnitz K, Krajcsi P  
MRP2-mediated E217bG transport potentiation: in vitro – in vivo correlation and species specificity  
DRUG METABOLISM AND DISPOSITION (benyújtva)

## (2-NITROFENIL)ACETIL: EGY ÚJ, SZELEKTÍVEN ELTÁVOLÍTHATÓ VÉDŐCSOPORT

Daragics Katalin, Fügedi Péter

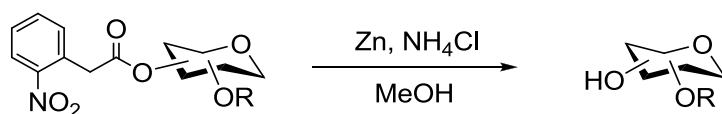
A védőcsoportok alkalmazása elengedhetetlenül szükséges a multifunkciós vegyületek kémiájában, így a szénhidrátkémiában is. Az általánosan használható, szelektíven eltávolítható védőcsoportok hiánya miatt célul tűztük ki egy új védőcsoport bevezetését.

Sikeresen kidolgoztunk egy új hidroxil-védőcsoportot, a (2-nitrofenil)acetil-t, mely szelektíven eltávolítható a szénhidrátkémiában leggyakrabban alkalmazott védő- és funkciócsoportok mellől.

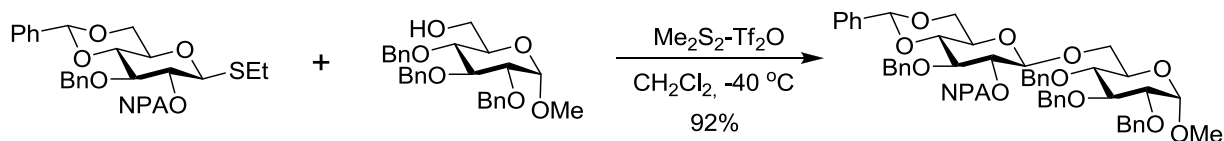
A (2-nitrofenil)acetil(NPA)-csoport bevitelét a kereskedelemben kapható (2-nitrofenil)ecetsavból kiindulva több módszerrel is megvalósítottuk. A (2-nitrofenil)acetát származékokat a megfelelő acil-kloriddal állítottuk elő, a kristályos anhidriddel vagy magával a savval, karbodiimid segítségével, illetve Mitsunobu-típusú reakcióban.

Megállapítottuk, hogy a (2-nitrofenil)acetil-csoport rendkívül stabil a leggyakoribb szénhidrátkémiai transzformációk, így az acilezés, acetálozás, redukív gyűrűnyitás és glikozilezés alatt.

Tanulmányoztuk a (2-nitrofenil)acetil-csoport eltávolítását különböző redukív körülmények között. Megállapítottuk, hogy a NPA-csoport Zn-NH<sub>4</sub>Cl reagenssel szelektíven eltávolítható a leggyakrabban alkalmazott védő- és funkciócsoportok jelenlétében, továbbá ortogonális a gyakran használt *tert*-butildimetilszilil, levulinoil, fluorenilmtoxikarbonil és klóracetil védőcsoportokkal.



A (2-nitrofenil)acetil résztvevő csoportként viselkedik a glikozilezések során, így kitűnő hozammal, sztereoszelektíven szolgáltatja a megfelelő 1,2-*transz* glikozidokat.







## **SZÉNHIDRÁTOKKAL MÓDOSÍTOTT POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSA CÉLZOTT GÉNTERÁPIÁS ALKALMAZÁSOKHOZ**

Csíki Zsuzsánna, Iván Béla, Kemény Lajos<sup>1</sup>, Fügedi Péter

A célzott génterápia, mint új potenciális gyógyítási technika, napjainkban az orvostudomány egyik legtöbbet kutatott és legígéretesebb területe. Az erre irányuló kutatások célja, hogy például az AIDS kezelésére, a rák megelőzésére, vagy az allergiás tünetek enyhítésére alkalmassá tegyék. A génterápia során DNS vagy RNS molekulákat juttatnak be a célsejtekbe. Ezen érzékeny nukleinsav molekuláknak az in vivo alkalmazás során számos anatómiai és fiziológiai gáton kell átjutniuk, amíg a célsejt sejtmagjáig érnek. A biomolekulák védelmére az utóbbi években többek között, polikationos polimereket alkalmaztak, mint hordozó molekulákat. A hordozó molekulák más, nem célzott sejtekkel is képesek kölcsönhatást kialakítani, rontva ezzel a célzott génbevétel hatékonyságát. A transzfekciós hatékonyság úgy növelhető, ha szénhidrátok által módosított polimereket használunk a célzott génterápiához. Mivel a legtöbb sejt esetében a bejuttatni kívánt anyag felvétele valamilyen szénhidrát - receptorok által közvetített endocitózissal történik, a célsejt receptora határozza meg, hogy pontosan milyen szénhidrátszármazékkal módosított polimerhordozó a megfelelő.

Kutatócsoportunk a Polimerkémiai és anyagtudományi osztállyal együtt olyan szénhidrát - polimer komplexeket fejlesztett ki, amelyek képesek az említett bonyolult folyamatok végrehajtására. Gyártási eljárást dolgoztunk ki a polimer és a szénhidrát-származékok előállítására, valamint a kettő összekapcsolására is. Különböző analógok előállításával optimalizáltuk mind a polimer mólsúlyát, mind a szénhidrát szerkezetét és mennyiségét a komplexben.

A biztató biológiai eredmények hatására a szénhidrát - polimer konjugátumot, mint hordozó molekulát az AIDS kezelésére szánt terápiás vakcina egyik kulcsvegyületeként kívánják használni.

<sup>1</sup>SZTE Szent-Györgyi Albert Klinikai Centrum Bőrgyógyászati és Allergológiai Klinika, Szeged



# KROMATOGRÁFIÁS OSZLOPOKAT ÉS MEGOSZTÓ FÁZISOKAT JELLEMZŐ POLARITÁSI VÁLTOZÓK ELEMZÉSE, KIVÁLASZTÁSA ÉS AZ OSZLOPOK OSZTÁLYOZÁSA

Héberger Károly

A kromatográfiás oszlopokat tesztvegyületek sorozatmérésével, a retenciós adatok alapján értékelik és osztályozzák. A gáz- és folyadék-kromatográfiában egyaránt lineáris szabadentalpia összefüggések segítségével jellemzik az oszlopokat. Noha általánosan elfogadott, hogy ily módon modellezni lehet az összes kölcsönhatást, egyszerű adatelemzési módszerekkel:

- kimutatható, hogy a retenciós adatok összefüggnek, redundánsak, három független változóval leírható az összes változás túlnyomó többsége;
- megállapítható, hogy lényegesen kevesebb tesztvegyület is megfelelő eredményt szolgáltat, miközben
- az is kimutatható, hogy a legtöbb tesztvegyület nem alkalmas erős bázisok és savak – a gyógyszervegyületek rendszerint ilyenek – jellemzésére;
- kiválaszthatók azok a tesztvegyületek és a kölcsönhatásokat modellező változók, melyek a legjobb eredményt adják;
- az oszlopok csoportosíthatók és sorba állíthatók hasonlóságuk vagy különbözőségük alapján.

Ilyen egyszerűbb módszerek a következők: főkomponens-elemzés, radar(ikon, sokszög)ábrák-, összegzési ábrák-, a rangszámkülönbségek összegének elemzése stb.

Adatelemzések segítségével sikerült egy egyszerűbb, mégis jobban használható oszlopértékelési módszert kialakítanunk, kiválasztanunk a legcélszerűbb tesztvegyületeket, valamint a leginkább hasonló oszlopokat csakúgy, mint a leginkább különbözőeket.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Héberger K  
Evaluation of polarity indicators and stationary phases by principal component analysis in gas-liquid chromatography  
CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS, 47 : 41-49  
(1999)
2. Forlay-Frick P, Van Gyseghem E, Héberger K, Vander Heyden Y  
Selection of orthogonal chromatographic systems based on parametric and non-parametric statistical tests  
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 539 (1-2) : 1-10 (2005)
3. Forlay-Frick P, Fekete J, Héberger K  
Classification and replacement test of HPLC systems using principal component analysis  
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 536 : 71-81 (2005)
4. Van Gyseghem E, Dejaegher B, Put R, Forlay-Frick P, Elkihel A, Daszykowski M, Héberger K, Massart DL, Vander Heyden Y  
Evaluation of chemometric techniques to select orthogonal chromatographic systems  
JOURNAL OF PHARMACEUTICAL AND BIOMEDICAL ANALYSIS, 41 : 141-151  
(2006)



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Sipos Sz, Egyed O, Jablonkai I  
 $\alpha$ -Aminonitrilek előállítása Strecker-reakcióval glikozil cianidokból diizobutil-alumínium aldimin komplexeken keresztül  
Vegyészkonferencia 2008, Hajdúszoboszló, Program és előadásösszefoglalók, 104.
2. Sipos Sz, Jablonkai I  
One-pot synthesis of  $\alpha$ -aminonitriles from various cyanides: a Strecker reaction via aldimine alanes  
Tetrahedron Letters, 2008 (közlésre benyújtva)

**EGY PRIMATA SPECIFIKUS SZERINPROTEÁZ, A HUMÁN TRIPSZIN  
4TRIPLEPTID-ALDEHID INHIBITOROKKAL ALKOTOTT KOMPLEXEINEK  
SZERKEZETVIZSGÁLATA**

Porrogi Pálma<sup>1</sup>, Bajusz Sándor<sup>2</sup>, Reményi Attila<sup>1</sup>, Katona Gergely<sup>3</sup>,  
Harmat Veronika<sup>4</sup>, Gráf László<sup>1</sup>

A humán mezotripszinogén és tripszinogén 4 csak a főemlősökben (Primata) fordul elő. A két zimogén formát a 9-es kromoszóma p13 régióján elhelyezkedő közös gén (PRSS3) kódolja. A két izoforma alternatív splicing révén keletkezik, és csak az N-terminális prepeptid régió hosszában különbözik. A mezotripszin a hasnyálmirigyben, míg a humán tripszin 4 kizárólag az agyban és néhány epitheliális sejtvonalban expresszálódik.

A humán tripszin 4 egyik legérdekesebb tulajdonsága a kanonikus szerin proteáz inhibitorokkal szemben mutatkozó rezisztencia. A rezisztenciát arra vezetjük vissza, hogy a tripszinekben konzervatív Gly193-t arginin helyettesíti a humán tripszin 4 szerkezetben, amit krisztallográfiai szerkezetvizsgálat alapján is megerősítettek. Mivel a 193-as arginin része az S2'szubsztrátkötő zsebnek, az arginin oldallánca sztérikusan ütközik a fehérjeszubsztrátokkal és -inhibitorokkal. Az inhibitorrezisztencia megértése, valamint specifikus és/vagy erős inhibitorok fejlesztése hozzájárulhat a jelenleg még ismeretlen biológiai funkció felderítéséhez.

Munkánk során a humán tripszin 4 két szintetikus tripeptid-aldehid inhibitorral (Boc-D-Phe-Pro-Arg-H és CH<sub>3</sub>-D-Phe-Pro-Arg-H) alkotott komplexeinek kristályszerkezetét határoztuk meg. A kristályszerkezetből világosan látszik, hogy az inhibitor aldehidosoportja kovalens kötést alkot az enzim katalitikus szerinjével. A keletkező hemiacetál-szerkezetet a katalízis során kialakuló átmeneti állapot szerkezeti modelljének tekintjük. A kristályszerkezetből az is kitűnik, hogy a tripeptid-aldehid és az enzim között kialakuló hemiacetálcsoport oxigénje két különböző pozíciót foglalhat el az enzim szerkezetében: az oxianion lyukban helyezkedik el, vagy a His57-el alkot H-hidat. Az inhibitor P3-P1 régiója és az enzim S-hatóhelyei között antiparallel β-redő struktúra jön létre, melynek kialakulására nincs torzító hatással az Arg193 pozitív oldallánca.

<sup>1</sup> ELTE, TTK, Biokémia Tanszék

<sup>2</sup> Gyógyszerkutató Intézet

<sup>3</sup> Göteborgi Egyetem, Kémia Tanszék

<sup>4</sup> ELTE, TTK, Szerves Kémia Tanszék



## IRODALOMJEGYZÉK:

1. Katona G, Berglund IG, Hajdu J, Gráf L, Szilágyi L  
Crystal structure reveals basis for the inhibitor resistance of human brain trypsin  
JOURNAL OF MOLECULAR BIOLOGY 315 : 1209-1218 (2002)
2. Bajusz S, Szell E, Bagdy D, Barabás E, Horváth Gy, Diószegi M, Fittler Zs, Szabó G, Juhász A, Tomori E, Szilágyi G  
Highly active and selective anticoagulant: D-Phe-Pro-Arg-H, a free tripeptide aldehyde prone to spontaneous inactivation, and its stable N-methyl derivative, D-MePhe-Pro-Arg-H  
JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY 33 : 1729-1735 (1990)

**NANOKÉMIAI ÉS KATALÍZISKUTATÁSI  
SZEKCIÓ**



## MULTIFUNKCIÓS LANGMUIR-BLODGETT FILMEK SZILIKA ÉS CINK-OXID NANORÉSZECSKÉKBŐL

Nagyné Naszályi Livia<sup>1,2</sup>, Ábrahám Nóra<sup>1</sup>, André Ayrál<sup>2</sup>, Hórvölgyi Zoltán<sup>1</sup>

A Langmuir- és Langmuir-Blodgett-technikát elsőként szabályozott szerkezetű, ultravékony molekulás filmek előállítására alkalmazták, később fedezték fel a szabályozott szerkezetű részecskés filmek készítésének lehetőségét. A részecskés filmek építésével és jellemzésével párhuzamosan fejlődött azok optikai tulajdonságainak vékonyréteg-optikai modellekkel való közelítése [1]. Szilika nanorészecskékből üvegre húzott filmek törésmutatója ugyanis a rétegek szerkezetéből fakadó porozitása miatt alacsony, és a részecskék méretének megfelelő megválasztása mellett a film képes minimumra csökkenteni a merőlegesen ráeső fény reflexióját (antireflexiós hatás) [2].

Jelen munka célja az volt, hogy a szilikarészecskék szabályos szerkezetével létrehozott reflexiócsökkentő hatást további funkcióval gazdagítsuk. Ehhez fotokatalitikusan aktív (öntisztító) ZnO-nanorészecskék rétegeit építettük a szilikarészecskék rétegei közé (komplex LB filmek), illetve kevert rétegeket állítottunk elő a kétféle részecskéből.

A részecskéket irodalomban közölt szol-gél eljárásokkal állítottuk elő. A részecskék méretét, méreteloszlását, kristályosságát TEM, XRD, SAXS stb. módszerekkel vizsgáltuk. A nagyobb ZnO-részecskék porozitásának minőségi és mennyiségi jellemzésére hagyományos (gáz adszorpció-deszorpció) és új, kombinált mérés technikát alkalmaztunk (porozimetriás ellipszometria). A részecskékből vízfelszínen Langmuir-filmeket állítottunk elő. A Langmuir-filmek szerkezetét, optikai tulajdonságait oldalnyomás-terület izotermákkal, Brewster-szög mikroszkópiával és pásztázó szög reflektometriával vizsgáltuk. A Langmuir-filmeket Langmuir-Blodgett-technikával vittük szilárd hordozóra. A réteghúzás megismétlésével többrétegű, részecskés filmeket kaptunk. A minták kedvező szerkezeti és funkcionális tulajdonságait SEM, XRD, UV-VIS-spektroszkópia stb. segítségével tanulmányoztuk [3, 4, 5].

<sup>1</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Kolloidkémia Csoport

<sup>2</sup> Institut Européen des Membranes, Université Montpellier II

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Hild E, Deák A, Naszályi L, Sepsi Ö, Ábrahám N, Hórvölgyi Z  
Use of the optical admittance function and its WKB approximation to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films  
JOURNAL OF OPTICS A-PURE AND APPLIED OPTICS 9 : 920-930 (2007)
2. Deák A, Székely I, Kálmán E, Keresztes Zs, Kovács A, Hórvölgyi Z  
Nanostructured silica Langmuir-Blodgett films with antireflective properties prepared on glass substrates  
THIN SOLID FILMS 484 (1-2) : 310-317 (2005)
3. Naszályi L, Deák A, Hild E, Ayrál A, Kovács AL, Hórvölgyi Z  
Langmuir-Blodgett films composed of size-quantized ZnO nanoparticles: Fabrication and optical characterization  
THIN SOLID FILMS 515 (4) : 2587-2595 (2006)
4. Naszályi L, Ábrahám N, Hild E, Cot D, Ayrál A, Hórvölgyi Z  
Complex Langmuir-Blodgett films of SiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles with advantageous optical and photocatalytic properties  
LANGMUIR (nyomdában)
5. Naszályi Nagy L, Ábrahám N, Kovács AL, van der Lee A, Rouessac V, Cot D, Ayrál A, Hórvölgyi Z  
Zinc oxide LB films with improved antireflective, photocatalytic and mechanical properties  
PROGRESS IN COLLOID AND POLYMER SCIENCE (nyomdában)

## MÁGNESES EFFEKTUSOK KÜLÖNBÖZŐ SZERKEZETŰ VAS-OXID NANOOBJEKTUMOKBAN

Tolnai Gyula, Sajó István, Németh Péter, Mészáros Sándor<sup>1</sup>

A mágneses nanoanyagokkal kapcsolatos kutató-fejlesztő munka a nanotechnológia rendkívül fontos területe. A különböző kémiai összetételű és morfológiájú vas-oxidok (magnetit, hematit, spinel ferritek) részecskéinek mágneses tulajdonságai ugyanis nagymértékben változnak a szemcsemérettel, valamint az alak-anizotrópiával. A változás mértéke különösen nagy a nano-mérettartományban. Ezen különleges tulajdonságú mágneses anyagok előállítási módszereinek fejlesztése és tulajdonságainak megismerése rendkívüli jelentőségű, mivel csúcstechnológiai alkalmazások számára kínálhat új lehetőségeket, pl. az új generációs kommunikációs eszközök vagy az adattárolási technológiák fejlesztéséhez.

Kutatómunkánk célja kettős volt:

- olyan egyszerű és hatékony preparációs eljárásokat igyekeztünk kidolgozni, amelyek alkalmasak arra, hogy különböző, anizotrópiát mutató, kémiaileg és szerkezetileg homogén vas-oxid nanorészecskéket állítsunk elő,
- a minősítő vizsgálatok eredményeit alapul véve, összefüggéseket állapítsunk meg a részecskék nanoszerkezte, valamint mágneses jellemzőik között.

Kísérleteinkben nanokémiai módszerekkel (elsősorban szol-gél eljárásokkal) állítottunk elő különböző nanoméretű vas-oxid (magnetit és hematit), valamint Mn-Zn szubsztituált spinel-ferrit részecskéket. Az előállítási eljárásokat úgy terveztük meg, hogy lehetővé tegyék nemcsak szilárd nanoporok hanem ezek vizes közegű kolloid rendszereinek az előállítását is.

Korszerű felületanalitikai módszerekkel (dinamikus fényszórás, transzmissziós elektronmikroszkópia és röntgen pordiffrakció) tanulmányoztuk a részecskék szemcseméret-eloszlását, morfológiájukat és kristályszerkezetüket. A részecskék mágneses jellemzőit magnetométerrel, illetve Mössbauer-spektroszkópiával vizsgáltuk.

Legfontosabb eredményeink az alábbiakban foglalhatóak össze:

- Kidolgoztunk olyan szol-gél preparáló eljárást, amely alkalmas rendkívül nagy alak-anizotrópiát mutató, pálcika-alakú hematit és magnetit nanorészecskék előállítására.
- Kidolgoztunk egy olyan, rugalmasan alkalmazható eljárást, amely lehetővé teszi különböző arányú Mn/Zn szubsztituált spinel-ferrit nanorészecskék előállítását.

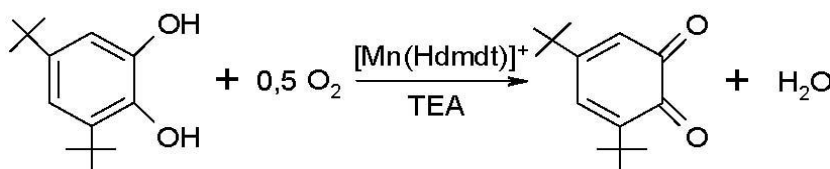
- A spinel-ferrit nanoanyagok mágneses jellemzői nagyságrendileg változnak a Mn/Zn arány változtatásával. A Mn-tartalom növelésével a mágneses momentum maximum-görbe szerint változik. A változás mértéke az optimum környezetében a legnagyobb.
- A különbözőképpen szubsztituált spinel-ferritek mágneses jellemzőinek a változása a fématomoknak (Fe, Mn, Zn) a kristályrácsban való elhelyezkedésében mutatkozó különbségekkel, vagyis az atomi szintű rendeződéssel hozható kapcsolatba.
- Azonos morfológiájú és szemcseméret-eloszlású spinel-ferritek esetében a szilárd formában, illetve vizes közegű kolloidként előállított részecskék mágneses jellemzői nagymértékben különböznek egymástól.

<sup>1</sup> MTA Atommagkutató Intézete

# PIROKATECHIN OXIDÁZ ENZIM FUNKCIONÁLIS MODELLEZÉSE. KATALÍZIS ÉS/VAGY INHIBÍCIÓ

Szigyártó Imola Csilla, Simándi László

A pirokatechin oxidáz enzim funkcionális modellezését kobalt(II)-, vas(II)glioximáto, valamint mangán(II)dioximáto komplexek metanolos oldatában korábban már részletesen vizsgáltuk [1,2]. Modellvegyületként a 3,5-di-*tert*-butil-pirokatechint alkalmaztuk. A dioximáto-mangán(II)komplex önmagában nem katalizálja a pirokatechin oxidációját kinonná. Ha azonban a pirokatechin és a trietil-amin dioxigénnel reagáló elegyéhez adjuk a mangán(II)komplexet, akkor az oxidáció sebessége megnő. Ez az ún. "mangán-aktivált bázis katalízis", melyet elsőként sikerült megfigyelniük.



A 3,5-di-*tert*-butil-pirokatechin mangán-aktivált bázis katalízise

Felmerült a kérdés, hogy más oldószerekben a komplex alkalmas-e az enzim aktivitásának modellezésére? Acetonitril oldószert alkalmazva a dimer szerkezetű mangán(II)komplex nem disszociál monomerré, mint az korábban tapasztalható volt a metanol esetében. Továbbá azt tapasztaltuk, hogy nagyobb szubsztrátfelesleg esetén bekövetkezik a szubsztrát-inhibíció, aminek során a kinonképződés sebessége csökken. A reakció mechanizmusának tisztázására részletes reakciókinetikai mérésekre volt szükség. ESR-spektroszkópiás mérések alapján a benzo-szemikinonáto gyökanion (dbsq<sup>-</sup>) jelenléte mellett, egy új mangánkomplex is megjelenik a reakció előrehaladtával.



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Szigyártó ICs, Simándi LI, Párkányi L, Korecz L, Schlosser G  
Biomimetic oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol by dioxygen via Mn-enhanced base catalysis  
INORGANIC CHEMISTRY, 45 : 7480-7487 (2006)
2. Simándi TM, May Z, Szigyártó ICs, Simándi LI  
Hydrogen atom vs electron transfer in catecholase-mimetic oxidations by superoxometal complexes. Deuterium kinetic isotope effects  
DALTON TRANSACTIONS, (2) : 365-368 (2005)

**Köszönetnyilvánítás:** Ezen munka az *OTKA* (*K60241 sz. pályázati téma*) anyagi támogatásával készült.

# **A MULTIELEKTRON-SŰRŰSÉG TULAJDONSÁGAI A HOHENBERG-KOHN TÉTELEK ÉS A VARIÁCIÓS ELV „KÖZÖTT”**

Kristyán Sándor

A multielektron-sűrűség tulajdonságait és viselkedését analizáljuk a két Hohenberg–Kohn tétel tekintetében, említve Ziesche, Ayers and Levy fundamentális kiterjesztéseit e téren. Az analízis kiterjed a sűrűség-funkcionál és sűrűség-differenciál, illetve integrál operátor formáira a dimenziók különböző szintjein a variációs elv ( $4N$  dim.) és a Hohenberg-Kohn tételek (3 dim.) között. Az ionizációs potenciálok trendjének miéértjéről is említést teszünk. Úgyszintén tárgyaljuk a „H-hasonló” atomok egzakt sűrűség-funkcionál operátorát az 1-elektron rendszerekkel és a 2-elektron rendszerekkel egyetemben, nemcsak mint egyszerű “örök prototípusokat”, de mint bizonyos projekcióit az egy-elektron sűrűség formalizmusnak az  $N \geq 1$  elektronos rendszereknek az  $N=1$  és 2 esetekre. E munkának a szemle része elsősorban a funkcionálanalitikai tulajdonságokra koncentrálnak.

## **IRODALOMJEGYZÉK**

1. Kristyán S  
Properties of the multi-electron densities "between" the Hohenberg-Kohn theorems and variational principle  
JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE-THEOCHEM 858(1-3): 1-11 (2008)



# HORDOZÓS ARANYKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA, MÓDOSÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA SZÉNMONOXID OXIDÁCIÓJÁBAN

Somodi Ferenc, Margitfalvi L. József<sup>1</sup>

Az intenzív kutatások eredményei szerint az aranykatalizátorok CO oxidációban mutatott aktivitását az arany nanorészecskék mérete és a hordozó jellege nagymértékben meghatározza. A hordozó típusa szerint megkülönböztethetünk aktív és inaktív hordozókat. Az aktív hordozóknak ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , stb.) valószínűleg az oxigén aktiválásában van szerepük, míg az arany részecskéken a CO kemiszorpciója, illetve aktiválódása játszódik le. Az inaktív hordozók ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) szerepe a CO-oxidációban nem tisztázott. Inaktív hordozók alkalmazásakor az aranyfelvitel módszerének helyes megválasztása kiemelkedő fontosságú a nanoméretű arany részecskék kialakulása érdekében.

A munka során  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  hordozók felületén alakítottunk ki  $\text{SnO}_x$  nanoréteget, majd az így kapott hordozókra aranyat vittünk fel, különböző módszerekkel [1, 2]. Célunk a nagy diszperzitású ónoxid-fázisoknak az arany nanorészecskék katalitikus aktivitására gyakorolt hatásának felderítése volt.

A katalizátorelőállítás első lépése a hordozó felületi hidroxilcsoportjai és az óntetraetil között lejátszódó reakció volt, ezt követte a kialakult felületi komplex bontása oxigén- vagy hidrogénatmoszférában. Az óntartalmú katalizátorok aktivitása minden esetben meghaladta az ónt nem tartalmazó katalizátorok aktivitását, ami az Au- $\text{SnO}_x$  kölcsönhatás kialakulásával magyarázható, amit különböző felületvizsgálati módszerek (XPS-, FTIR- és Mössbauer-spektroszkópia) alkalmazásával igazoltunk [3]. Az ónoxid promotor hatása összetett. Az eredmények több effektus együttes jelenlétére utalnak: (i) az  $\text{SnO}_x$  megváltoztathatja az arany nanorészecskék töltésállapotát, aminek szerepe lehet az oxigén aktiválásában, (ii) az  $\text{SnO}_x$  részecskék hibahelyei a fém-hordozó határfelületen oxigén adszorpció helyként szolgálhatnak, (iii) a hordozón diszpergált ónoxid nanoréteg részlegesen gátolja az arany nanorészecskék aggregációját, azaz szerkezeti promotorként viselkedhet, (iv) valamint az  $\text{SnO}_x$  megváltoztatja az arany nanokörnyezetét.

Az előadás során a katalizátorelőállítás és -vizsgálat részleteit, valamint a legfontosabb katalitikus eredményeket mutatjuk be.

<sup>1</sup> Combitech-Nanotech Kft.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Somodi F, Borbáth I, Hegedűs M, Sajó IE, Margitfalvi JL  
Control of the particle size of gold on tin modified silica support  
MATERIALS SCIENCE FORUM, 589 : 155-166 (2008)
2. Somodi F, Borbáth I, Hegedűs M, Tompos A, Sajó IE, Szegedi Á, Rojas S, Fierro JLG, Margitfalvi JL  
Modified preparation method for highly active Au/SiO<sub>2</sub> catalysts used in CO oxidation  
APPLIED CATALYSIS A-GENERAL, 347 (2): 216-222 (2008)
3. Somodi F, Borbáth I, Hegedűs M, Sajó IE, Szegedi Á, Rojas S, Fierro JLG, Margitfalvi J. L.  
Promoting effect of tin oxide on the activity of silica-supported gold catalysts used in CO oxidation  
REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS (közlésre elfogadva)

# A MÓDOSÍTÓK SZEREPE A SZÉNMONOXID PREFERENCIÁLIS OXIDÁCIÓJÁRA TERVEZETT TÖBBKOMPONENSŰ Au/MgO KATALIZÁTOROKBAN

Tompos András, Szabó Gy. Ervin, Pászti Zoltán, Margitfalvi L. József<sup>1</sup>, Radnóczy György<sup>2</sup>

A tüzelőanyagcellák elektródjai könnyen mérgeződhetnek már kis mennyiségű CO jelenlétében is, ezért a reformálókban előállított hidrogén szénmonoxid-mentesítése alapvető fontosságú. A szénmonoxid preferenciális oxidációja (PROX) a hidrogén tisztításának egyik legköltséghatékonyabb módszere.

A hordozós aranykatalizátorok kiemelkedő aktivitást mutatnak a CO oxidációjában. Az aranykatalizátorokon végzett kiterjedt kutatások ellenére az aktív helyek természetét illetően még mindig ellentmondásos magyarázatok találhatók a kapcsolódó szakirodalomban és a mechanizmus is tisztázásra vár.

Feltételezhető, hogy a nanoméretű, 2-5 nm átmérőjű arany szemcsék stabilizálása alapvető jelentőségű a hordozós aranykatalizátorok élettartalma és aktivitás szempontjából. Ebben a mérettartományban a szemcsehordozó határfelületet, a fémes tulajdonságait elvesztő Au klasztereket és felületi hibahelyeket tekintették a nagy aktivitás forrásának. Más eredmények arra utalnak, hogy az arany részben kationos formában van jelen. Fémes Au-ból és hidroxilionokat koordináló kationos Au-ból álló felületi együttesek is alkothatnak aktív helyeket. A különböző átmeneti fémekkel módosított arany katalizátorokban úgynevezett fém ion – arany nanoklaszter együttesek jönnek létre, amelyek sokkal nagyobb aktivitást biztosítanak, mint “(Au<sup>δ+</sup>)<sub>m</sub>–Au<sub>n</sub>” helyek [1].

Korábbi munkánkban az Pb, V és Sm tűnt a többkomponensű Au/MgO katalizátorok legígéretesebb módosítójának [2]. A jelen előadásban a különböző módosítók szerepét kívánjuk tisztázni. A kinetikai adatok az V és a Sm szinergetikus hatására utalnak. Együttes jelenlétük jelentősen megnövelte a CO oxidációjának sebességét. Az Pb hatása elsősorban a hidrogén oxidációjának visszaszorításában nyilvánult meg, azaz a szelektivitást javította. Az XPS-vizsgálatok bizonyították, hogy a Pb ötvözetet képez az arannyal. Feltételezhető, hogy a többi komponens, különböző oxidok formájában módosítja az arany nanokörnyezetét.

<sup>1</sup> Combitech-Nanotech Kft.

<sup>2</sup> MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

## IRODALOMJEGYZÉK

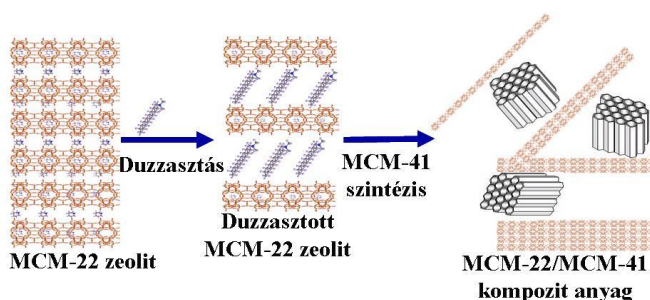
1. Margitfalvi JL, Hegedűs M, Szegedi Á, Sajó I  
Modification of Au/MgO catalysts used in low temperature CO oxidation with Mn and Fe  
APPLIED CATALYSIS A-GENERAL, 272 (1-2) : 87-97 (2004)
2. Tompos A, Hegedűs M, Margitfalvi JL, Szabó EGy, Végvári L  
Multicomponent Au/MgO catalysts designed for selective oxidation of carbon monoxide -  
Application of a combinatorial approach  
APPLIED CATALYSIS A-GENERAL 334: 348-356 (2008)

# HIERARCHIKUS PÓRUSRENDSZERŰ ALUMINOSZILIKÁTOK SZINTÉZISE, JELLEMZÉSE ÉS KATALITIKUS AKTIVITÁSA

Kollár Márton, Rosenbergné Mihályi Magdolna

A hierarchikus pórusrendszerű katalizátorok aktivitása nagyobb, szelektivitása kedvezőbb, mint azoké a katalizátoroké, melyek egységes méretű pórusokat tartalmaznak, mint például a mikropórusos, kristályos aluminoszilikát zeolitok, vagy melyek kisebb és nagyobb pórusokat is tartalmaznak, de rendezetlenül, véletlenszerű méreteloszlásban, mint például az amorf aluminoszilikátok. A hierarchikus pórusrendszerű mikro/nanopórusos anyagok előállításának, szerkezetének és katalitikus hatásmechanizmusának feltárása napjainkban az anyagtudományi, felületkémiai és katalíziskutatás egyik meghatározó iránya. A zeolitot (pórusméret  $< 1$  nm) és az egységes méretű nanopórusokat rendezett szerkezetben tartalmazó M41S típusú szilikátot (pórusméret 2-50 nm) tartalmazó kompozit katalizátorban a zeolit kielégítő hidrotermális stabilitása és nagy fajlagos aktivitása ötvöződik a reaktáns- és termék-molekulák gyors diffúziójával a katalizátorszemcsében, amit a nanopórusos szilikátkomponens-szemcsét átjáró csatornái tesznek lehetővé.

A munka során új típusú hierarchikus pórusrendszerű aluminoszilikátot állítottunk elő. A réteges szerkezetű MCM-22 zeolit prekursorából kiindulva, a zeolitos rétegeket egymástól eltávolítottuk, majd MCM-41 típusú mezopórusos szilikátot szintetizáltunk a rétegek közé, abból a célból, hogy a rétegek összenövését megakadályozzuk és a szemcse diffúziós ellenállását a lehető legnagyobb mértékben lecsökkentsük.



A szerkezet, a morfológia és a savas tulajdonságok jellemzésére röntgendiffrakciós (XRD), elektronmikroszkópiai (SEM, TEM) és  $N_2$ -adszorpció-szotermométer-módszert, továbbá infravörös spektroszkópiai és hőmérsékletprogramozott ammóniadeszorpció-svizsgálatot használtunk. Hidrogénező-dehidrogénező, katalitikusan aktív komponensként nikkelt alkalmaztunk és a hierarchikus pórusrendszerű anyag katalitikus aktivitását a n-heptán hidroizomerizációjában tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a Ni/MCM-22/MCM-41 kompozit izomerizációs szelektivitása jelentősen megnőtt, krakk- szelektivitása pedig csökkent a Ni/MCM-22 zeolitkatalizátor megfelelő aktivitásához képest. A megnövekedett hidroizomerizációs szelektivitás arra utal, hogy a többszörös elágazást tartalmazó karbéniumion élettartama rövidebb a kompozitanyagon, mint a megfelelő zeoliton, azaz a keletkező elágazó szénláncú izomerek a nanopórusokon keresztül eltávoznak az aktív helyek környezetéből, mielőtt krakkolódnának.



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Kollár M, Mihályi MR, Pál-Borbély G, Valyon J  
Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor  
MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS 99(1-2): 37-46 (2007)
2. Mihályi RM, Kolev I, Mavrodinova V, Minchev C, Kollár M, Valyon J  
Activity and selectivity of zeolite MCM-22 catalysts in the disproportionation of toluene  
REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS 92(2): 345-354 (2007)
3. Mihályi RM, Lázár K, Kollár M, Lónyi F, Pál-Borbély G, Szegedi Á  
Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate  
MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS 110(1): 51-63 (2008)
4. Kolev I, Mavrodinova V, Mihályi RM, Kollár M  
Comparative catalytic studies on alkylaromatics transformation over [Al]MCM-22 boron-substituted [Al,B]MCM-22  
MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS (elfogadva)
5. Kollár M, Mihályi RM, Valyon J  
Preparation and characterization of micro/mesoporous composites from delaminated zeolite MCM-22 precursors having different crystallite size  
In: 6<sup>th</sup> International Mesostructured Materials Symposium, Namur, Belgium (2008)  
JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE (előkészületben)
6. Kollár M, Mihályi RM  
Mikro-és mezopórusos, zeolittartalmú aluminoszilikát kompozit katalizátorok előállítása és jellemzése  
9. Doktori Iskola, Tahi, 2006. április 24-25.
7. Kollár M, Mihályi RM, Valyon J  
Nanokristályos zeolitokból és aluminoszilikátokból álló kompozit anyagok előállítása és jellemzése  
In: XII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Csíkszereda, 2006 (Majdik K., szerk.) Erdélyi MAGYAR MŰSZAKI TUDOMÁNYOS TÁRSASÁG, 2006, p 95.

# INDIUMTARTALMÚ ZEOLITKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS AKTIVITÁSA NITROGÉNMONOXID SZELEKTÍV, KATALITIKUS REDUKCIÓJÁBAN METÁNNAL

Solt Hanna, Lónyi Ferenc

A zeolitok negatív rácsöltését kompenzáló kationok más ionokra cserélhetők, ezáltal a zeolitba akár protonok (H-zeolitok), akár katalitikusan aktív fémionok is beépíthetők. Az indiumtartalmú zeolitok számos katalitikus reakció aktív katalizátorai, így például sikeresen alkalmazhatók a környezetre káros nitrogén-oxidok metánnal, oxigén jelenlétében végzett szelektív katalitikus redukciójában ( $\text{NO}_x$ -SCR).

Az  $\text{In}_2\text{O}_3$  és a H-mordenit szilárd fázisban lejátszódó reakciójának, az ún. szilárd fázisú redukzív ioncserének a mechanizmusát vizsgáltuk. A folyamat kezdetén (+3)-értékű indiumkationok oxidációs állapota az ioncsere során (+1)-re változik, és  $\text{In}^+$ -kationként kötődik meg a zeolitváz negatív töltésű helyein. Az oxidációs állapot változása magas hőmérsékleten (~800 K) autoredukció révén történhet, de a folyamat elősegítésére használhatunk redukálószer, adott esetben hidrogént.

Vizsgálatainkkal arra kívántunk választ kapni, milyen közti terméken át játszódik le a szilárd fázisú redukzív ioncsere.  $\text{H}_2$ -TPR és operando  $\text{H}_2$ -TPR/DRIFTS/MS módszert használtunk. A reakcióra korábban javasolt mechanizmuselképzésekben meghatározó szerepet tulajdonítanak az  $\text{In}_2\text{O}$  köztiterméknek. Eredményeink arra engednek következtetni, hogy az  $\text{In}_2\text{O}_3$  és a  $\text{H}_2$  reakciója során illékony  $\text{InOH}$  képződik, ami be tud jutni a zeolit pórusaiba. Az  $\text{In}^+$ -kation végül az  $\text{InOH}$  és a zeolitrács savas protonjai közti sav-bázis reakció során keletkezik.

Vizsgáltuk az  $\text{InH}$ -zeolitok szerkezetének és összetételének hatását az  $\text{NO}$ -SCR aktivitásra és szelektivitásra.

Az  $\text{In}^+$ -kation molekuláris oxigénnel, illetve  $\text{NO}$ -val  $[\text{InO}]^+$ -kationná oxidálható, és reverzibilisen, például metánnal,  $\text{In}^+$ -kationná redukálható vissza. Az  $\text{In}^+$ -oxidációja során az  $\text{NO}$  nitrogénné redukálódik. A  $\text{NO}_x$ -SCR reakció szelektivitását az  $\text{In}^+$ -kation oxidációjának relatív sebessége határozza meg oxigénnel, illetve  $\text{NO}$ -val. Az oxidációs reakciók viszonylagos sebessége nagyrészt az  $\text{In}$ -zeolit szerkezetétől függ.

A kis mennyiségű palládiumot tartalmazó Pd, In, H-mordenit  $\text{NO}$ -SCR aktivitása nagyobb, mint a tisztán In,H- vagy Pd,H-mordenité. A Pd kedvező hatására magyarázat lehet, hogy a Pd katalizálja az  $\text{NO}$  oxidálódását  $\text{NO}_2$ -vé. Az  $\text{NO}_2$  jobb oxidálószer, mint az  $\text{NO}$  vagy az  $\text{O}_2$ , ezért Pd hatására az In,H-zeolit szelektívebb katalizátorrá válik.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Solt H, Lónyi F, Szegedi Á, Gutierrez L, Valyon J  
A mechanistic study of the solid-state reactions of H-mordenite with indium(0) and indium(III)oxide  
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C (elfogadva)
2. Lónyi F, Valyon J, Gutierrez L, Ulla MA, Lombardo EA  
The SCR of NO with CH<sub>4</sub> over Co-, Co,Pt-, and H-mordenite catalysts  
APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL 73(1-2): 1-10 (2007)

# HORDOZÓ ÉS HATÓANYAG KÖLCSÖNHATÁSÁNAK VIZSGÁLATA POZITRONANNIHILÁCIÓS SPEKTROSKÓPIÁVAL

Marek Tamás, Süvegh Károly<sup>1</sup>, Sente Virág<sup>2</sup>, Zelkó Romána<sup>3</sup>

A pozitronannihilációs spektroszkópia alkalmazása különböző polimerek vizsgálatában rutinszerűnek mondható. Ennek oka, hogy a pozitron és az elektron által a mintában létrehozott pozitronium-atom (Ps) élettartama a minta szabadterefogat-szerkezetét, és ezen szabad terfogatok kémiai tulajdonságait reprezentálja. A SOTE Egyetemi Gyógyszertárával kezdett közös munkánk során megmutattuk, hogy a módszer nem csupán kopolimerek vizsgálatára alkalmas, de különböző polimerek fizikai keverékeiről is alapvető információkat szolgáltat, esetenként a szokásos, kevésbé “egzotikus” módszereknél is nagyobb érzékenységgel.

A gyógyszeripari készítmények hatása nem csupán a hatóanyagtól függ – szerepe van a tablettá hordozóanyagának is. A hatóanyag felszívódásának sebessége, helye befolyásolja annak hatékonyságát, így adagolását is. Nem hatékony felszívódás esetén nagyobb dózis szükséges, ami a nem kívánt mellékhatások fokozódásával járhat. Ebből a szempontból szintén fontos a hordozóanyag öregedési tulajdonságainak ismerete, hiszen ez jelentősen befolyásolhatja az elkészített gyógyszer eltarthatóságát.

A témában végzett kutatásaink során először a hordozóanyag összetételének hatását [1], majd az összetétel és az öregedés összefüggéseit [2] vizsgáltuk a Metolóz-PEG rendszer esetében.

Bemutatandó munkánk egy modellhatóanyag (Famotidin) és öt különböző, széles körben használt hordozóanyag (1:1)-tömegarányú keverékének vizsgálata. Munkánk során a kontrollált körülmények közt történt tárolás hatását is vizsgáltuk. A vizsgálat eredményeként azt a megnyugtató következtetést tudjuk levonni, hogy a hordozóanyagok és a hatóanyag között érdemi, szerkezetet befolyásoló kölcsönhatás nem alakult ki, sem a mintakészítés, sem a tárolás során, valamint azt, hogy a tárolás során a hordozóanyag-Famotidin keverékek megőrizték eredeti szerkezetüket.

<sup>1</sup>ELTE Kémiai Intézet, Magkémiai Laboratórium

<sup>2</sup>Richter Gedeon Nyrt.

<sup>3</sup>SOTE Egyetemi Gyógyszertár

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Marek T, Süvegh K, Zelkó R, Regdon G, Pintye-Hódi K, Vértes A  
The effect of plasticizer on the free volume in metolose systems  
MATERIALS SCIENCE FORUM, 445-446 : 325-327 (2004)
2. Marek T, Süvegh K, Kéry I, Zelkó R, Regdon G, Pintye-Hódi K, Vértes A  
The effect of plasticizer on the ageing of metolose films  
RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY, 76 (2): 165-168 (2007)

# **La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> PEROVSZKITOK MÁGNESES SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA**

Klencsár Zoltán, Németh Zoltán<sup>1</sup>, Kuzmann Ernő, Homonnay Zoltán<sup>1</sup>, Vértés Attila, Athanassios Simopoulos<sup>2</sup>, Eamonn Devlin<sup>3</sup>, George Kallias<sup>2</sup>, Jean-Marc Grenèche<sup>3</sup>, Hakl József<sup>4</sup>, Vad Kálmán<sup>4</sup>, Mészáros Sándor<sup>4</sup>, Cziráki Ágnes<sup>5</sup>, S.K. De<sup>6</sup>

A La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>CoO<sub>3</sub> anyagcsaládot és helyettesített származékait jelenleg mind az alap kutatás, mind pedig a gyakorlati alkalmazások szempontjából kiemelt tudományos érdeklődés övezi. Az alap kutatás főként az anyagcsalád különleges mágneses- és vezetési tulajdonságainak, valamint mágneses- és elektronszerkezetének megismerésére, illetve megértésére, az alkalmazott kutatás pedig elsősorban a La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>CoO<sub>3</sub> kerámiák szilárdoxidos tüzelőanyag-cellákban (SOFC) történő alkalmazásának lehetőségeire összpontosít.

Munkánk során a La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>CoO<sub>3</sub> (y ≈ 0,2) anyagcsalád vassal helyettesített, szilárdtestkémiailag előállított La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x ≤ 0,3) származékait vizsgáltuk <sup>57</sup>Fe Mössbauer-spektroszkópia, mágneses szuszceptibilitás és mágneszettség mérése, valamint elektromos- és mágneses ellenállás mérése útján.

A La → Sr csere hatására a nem-mágneses, szigetelő LaCoO<sub>3</sub> ferromágneses fémme válik, amennyiben a Sr-koncentráció az y ≈ 0,18 értéket meghaladja. Munkánk során elsősorban azt vizsgáltuk, hogy a Co → Fe helyettesítés miképpen változtatja meg a La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>CoO<sub>3</sub> (y ≈ 0,2) vegyület mágneses szerkezetét, valamint mágneses- és vezetési tulajdonságait.

Eredményeink alapján sikerült kimutatnunk, hogy a La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovszkitokban a vas bevitele a ferromágneses tartományok osztérfogatának csökkenéséhez, illetve azok darabolódásához vezet, melynek eredményeként a vegyület egy olyan granuláris vezető tulajdonságaival bír, melyben a nanoméretű fémes és egyben ferromágneses tartományokat szigetelő, nem ferromágneses tartományok választják el egymástól. Eredményeink továbbá arra utalnak, hogy a vegyületben x ≈ 0,15...0,3 vaskoncentrációk esetén olyan mágnesesen rendezett klaszterek képződnek, melyekben a mágneses ionok számottevő része a klaszter eredő mágneses momentumával ellentétes irányba mutató mágneses momentummal bír, s az így kialakuló, – a bennük foglalt mágneses atomok számához mérten – kis mágneses momentummal bíró mágneses klaszterek paramágneses jellegű (szuperparamágneses) viselkedést mutatnak [1].

<sup>1</sup>Magkémiai Laboratórium, ELTE Kémiai Intézet

<sup>2</sup>Institute of Materials Science, NCSR Demokritos, Athens, Greece

<sup>3</sup>Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine, Le Mans, France

<sup>4</sup>MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen

<sup>5</sup>Anyagfizikai Tanszék, ELTE Fizikai Intézet

<sup>6</sup>Department of Materials Science, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta, India

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Klencsár Z, Németh Z, Kuzmann E, Homonnay Z, Vértes A, Haki J, Vad K, Mészáros S, Simopoulos A, Devlin E, Kallias G, Grenéche JM, Cziráki A, De SK  
The role of iron in the formation of the magnetic structure and related properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0.15, 0.2, 0.3$ )  
JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS 320: 651-661 (2008)

## **Au-Rh ÉS Au-Mo KÉTFÉMES NANOKLASZTEREK LÉTREHOZÁSA ÉS JELLEMZÉSE TiO<sub>2</sub>(110) FELÜLETEN**

Óvári László, Deák László, Berkó András, Majzik Zsolt<sup>1</sup>, Kiss János

Arany, ródium és molibdén egyfémű, valamint Au-Rh és Au-Mo kétfémű nanoklasztereket növesztettünk közel sztöchiometrikus TiO<sub>2</sub>(110)-felületen fém párologtatás segítségével. A legkülső atomi réteg összetételét kisenergiájú ionszórásos spektroszkópiával (LEIS), a felület morfológiáját pedig pásztázó alagútmikroszkópiával (STM) jellemeztük. Az (Au-Rh)-kétfémű rendszer esetében erős az Au-szegregációra való hajlam, ami oda vezet, hogy a Rh-depozíció során az előzőleg növesztett Au-klaszterekre érkező ródiumatomok már szobahőmérsékleten arannyal borítódnak be helycserés lépésekkel vagy pedig felületi diffúzió útján. Az STM-vizsgálatok szerint a Rh-atomoknak az Au-klaszterekbe való beépülése miatt megnő az aranyklaszterek térfogata, és a LEIS-vizsgálatokkal összhangban megnő a legkülső atomi rétegben elhelyezkedő Au-atomok száma. Ezzel egyidejűleg szeparált Rh-klaszterek is kialakulnak a szabad oxidfelületen. A kétfémű klaszterekben megfigyelt fenti effektust a felületi szabadenergia értékek nagymértékű különbözősége okozza. Az arany esetében ez az érték sokkal kisebb, mint ródiumnál, ami hajtóerőt jelent arra, hogy a kétfémű klasztereket aranyatomok borítsák. A létrehozott Au-Rh nanofilmek megfűtése során azt tapasztaltuk, hogy a Rh-klasztereket a titán-dioxid szubsztrát enkapuszulálja ~750 K-en. Ennek eredményeképpen a rendszer kémiai aktivitása nagymértékben csökken. A fenti enkapuszulációs folyamat azonban nem megy végbe az aranyréteggel borított kétfémű klaszterek esetében.

Az arany-ródium kétfémű rendszeren kapott eredményeket összehasonlítjuk az arany-molibdén rendszerrel, ahol az arannyal borított (titán-dioxid)-felületre történő molibdén-párologtatás hatására szintén az Au LEIS-jel intenzívebbé válását, így a legkülső rétegben elhelyezkedő aranyatomok számának növekedését észleltük. Jelentős eltérés azonban a két rendszer között, hogy az STM-felvételek tanúsága szerint a Mo-depozíció az Au-nanorészecskék erodálódásához, a klaszterméret csökkenéséhez vezet. A különböző viselkedés magyarázata az, hogy a Mo erős kölcsönhatásba lép a szubsztrát oxigénatomjaival és nagyszámú hibahelyet generál az TiO<sub>2</sub>(110) felületen. A megnövekedett, termikusan stabilis Au-diszperzitás hatékonyabb katalizátorok kialakítását teheti lehetővé.

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Bugyi L; Berkó, A; Óvári L, Kiss AM, Kiss J  
Enhanced dispersion and stability of gold nanoparticles on stoichiometric and reduced TiO<sub>2</sub>(110) surface in the presence of molybdenum  
SURFACE SCIENCE, 602 (9) : 1650-1658 (2008)
2. Óvári L, Bugyi L, Majzik Zs, Berkó A, Kiss J  
Surface structure and composition of Au-Rh bimetallic nanoclusters on TiO<sub>2</sub>(110): a LEIS and STM study  
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C (közlésre elfogadva)

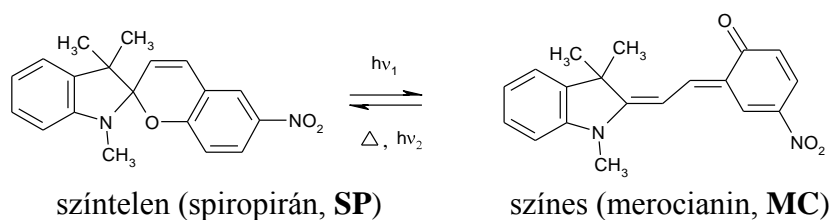
## **SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ**



## FOTOKRÓM KORONAÉTEREK KOMPLEXEI; EGYENSÚLY, KINETIKA, KIRALITÁS

Varga Olívia, Kubinyi Miklós, Vidóczy Tamás, Baranyai Péter, Bitter István

A fotokromizmus fény hatására bekövetkező reverzibilis színváltozás. Olyan megfordítható reakción alapul, amely két különböző hullámhosszúságú besugárzás hatására egy anyag két formája között játszódik le. Munkánk során a spiropirán fotokróm vegyületcsalád egyik tagját, az N-metil-6'-nitro-benzoindolino-spiropiránt (1. ábra) és származékait vizsgáltuk.

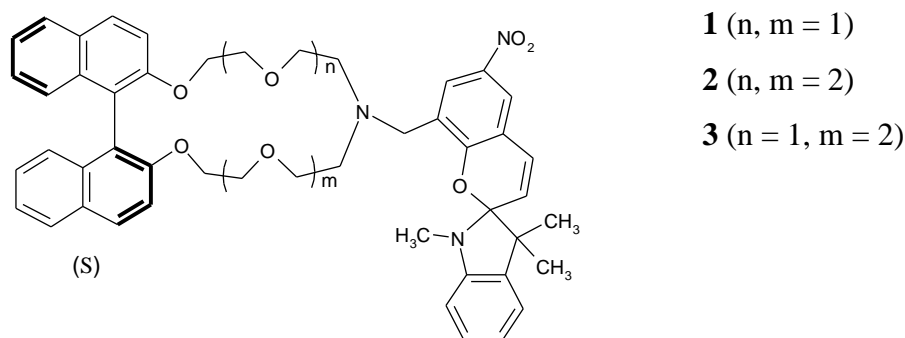


1. ábra: Az N-metil-6'-nitro-benzoindolino-spiropirán fotokróm reakciója

A koronaéteres spiropirán-származékoknál a gyűrűfelnyílás fénybesugárzás nélkül is végbemehet fémion vagy egy vendégmolekula megkötésének következtében, az egyensúlyi állandó a mért spektrumok alapján meghatározható.

Munkánk során királis koronaéteres spiropirán-származékokkal foglalkoztunk (2. ábra).

Meghatároztuk az egyes származékok fémionokkal kialakított komplexeinek egyensúlyi állandóját abszorpciós és CD-spektrumok alapján. Abszorpciós spektroszkópiai mérésekkel vizsgáltuk a fotokémiai reakciók kinetikáját. Kétféle merocianin izomert feltételező reakciómodellt használva jól le lehetett írni a rendszer viselkedését.



2. ábra: Koronaéteres spiropirán-származékok

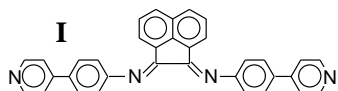


# SZTÉRIKUS IRÁNYÍTÁS PALLÁDIUM/BIAN KOMPLEXEK ÖNSZERVEZŐDÉSI REAKCIÓJÁBAN (BIAN = BISZ(ARILIMINO)-ACENAFTÉN)

Hollóné Sitkei Eszter, Szalontai Gábor<sup>1</sup>, Lois Isabella, Gömör Ágnes,

Párkányi László, Besenyei Gábor

A sztérikus hatás alapvető fontosságú kölcsönhatás a koordinációs kémiában, ami befolyással van a komplex vegyületek szerkezeti és kémiai sajátosságaira, vagy homogénkatalitikus reakciók esetén ezek sebességére és szelektivitására. A  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})](\text{NO}_3)_2$  komplexek és a 4,4'-bpy önszerveződési reakciójának vizsgálata során korábban kimutattuk, hogy az  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  kelátképző diamin térigényétől függően akár a négyzet alakú tetramer,  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(4,4'\text{-bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$ , akár a háromszög alakú trimer,  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(4,4'\text{-bpy})]_3(\text{NO}_3)_6$ , lehet főtermék (bpy = bipyridin) [1]. Az önszerveződési reakciók további tanulmányozásához új, BIAN-típusú vegyületeket szintetizáltunk, melyek közül ehelyütt a terminális piridilcsoportokat és kelátképző iminonitrogéneket tartalmazó **I** ligandum és különböző térigényű  $[\text{Pd}(\text{P}^{\wedge}\text{P})](\text{OTf})_2$  komplexek (**A-C**) reakcióit ismertetjük ( $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \mathbf{A}$  - bisz(difenilfoszfino)-propán, dppp,  $\varphi = 91^\circ$ ; **B** - bisz(difenilfoszfino)-etán, dppe,  $\varphi = 85^\circ$ ; **C** - 1,1'-bisz(difenilfoszfino)-ferrocén,  $\varphi = 96^\circ$ ;  $\varphi =$  harapási szög).

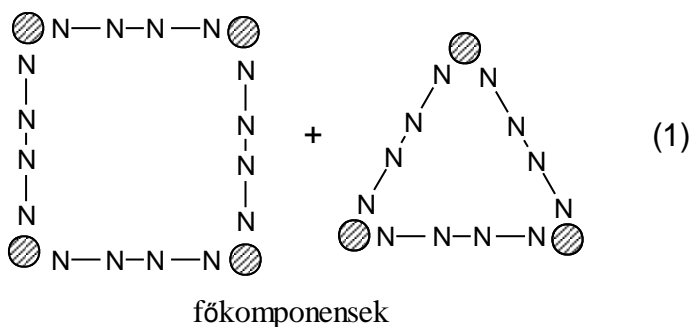


Multinukleáris NMR és DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) vizsgálatok eredményeire támaszkodva kimutattuk, hogy a  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  komplex és az **I** ligandum önszerveződési reakciójában főtermékként trimerek és tetramerek állnak elő oly módon, hogy 1:1 arányú elegyekben csak a terminális piridilcsoportok vesznek részt a koordinációban, míg 2:1 molaránynál a kelátképző koordinációs helyek is feltöltődnek. Azonos megfigyelésekre vezettek a még fokozottabb térigényű **C** komplexszel végzett kísérleteink is. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a koordinatív kötést stabilizáló keláteffektus ellenére is az **I** ligandum primer koordinációs helyét a véghelyzetű piridilcsoportok alkotják. A terminális és a kelátképző helyek konszekutív koordinációját a két fémkötő hely környezetének eltérő sztérikus sajátosságával értelmeztük. Bár a kisebb térigényű  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  sarokelemmel 1:1 molaránynál ilyen nagy mértékű szelektivitást nem tapasztaltunk, a sztérikus hatás irányító szerepe teljes mértékben érvényesült az **A:B:I** = 1:1:1 összetételű reakcióelegyekben, amikor is a terjedelmesebb  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  elem a kisebb sztérikus gátlást mutató piridilcsoportokhoz, míg a kisebb térigényű  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  tekton a gátoltabb kelátképző helyekhez koordinálódik. Ez utóbbi jelenség különböző térigényű csoportok komplementer elrendeződéseként fogható fel. A reakciók szemléletes ábrázolását az (1)-(3) sémák mutatják be.

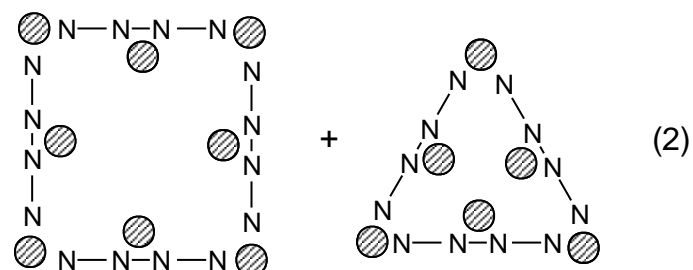
<sup>1</sup>Pannon Egyetem, NMR Laboratórium

⊙ [Pd(dppp)]<sup>2+</sup>, **A**; ○ [Pd(dppe)]<sup>2+</sup>, **B**; N—N—N—N **I**-ligandum

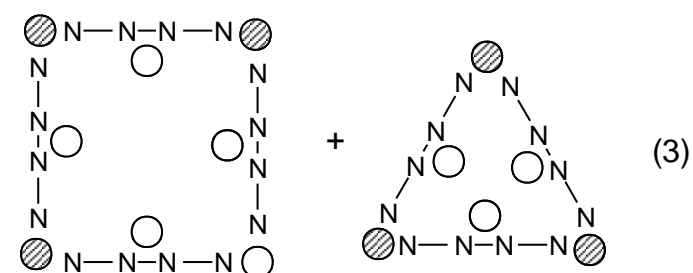
**A:I = 1:1**



**A:I = 2:1**



**A:B:I = 1:1:1**



Mindezekkel a vizsgálainkkal a sztérikus hatás irányító szerepére mutattunk be új példákat a palládiumkomplexek önszerveződési reakciójában.

## IRODALOMJEGYZÉK

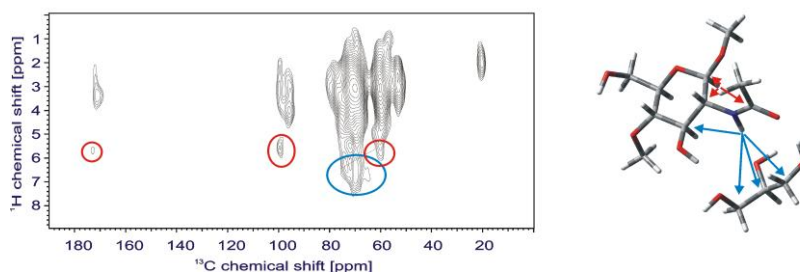
- Holló-Sitkei E; Tárkányi G; Párkányi L, Megyes T, Besenyei G  
Steric effects in the self-assembly of palladium complexes with chelating diamine ligands  
EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, 10 : 1573-1583 (2008)

# DIPOL-DIPOL KÖLCSÖNHATÁS A SZILÁRD FÁZISÚ NMR-SPEKTROSKÓPIÁBAN: TÉRBELI KÖZELSÉG MEGHATÁROZÁSA, NMR-KRISZTALLOGRÁFIA

Domján Attila, Nagyné László Krisztina<sup>1</sup>, Vargha Viktória<sup>1</sup>, Bajdik János<sup>2</sup>,  
Hódiné Pintye Klára<sup>2</sup>

A szilárd fázisú anyagok NMR-spektroszkópiai tulajdonságait - az oldat- és gázfázissal ellentétben - alapvetően meghatározza a dipól-dipól kölcsönhatás. Ezen kölcsönhatás eredményeként a szilárd fázisú anyagokban a spin-rács relaxáció gyors, a jelek szélesek (a protonrezonanciák a legtöbb esetben nem különböztethetőek meg). X magok (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>31</sup>P stb.) mérésekor a heteronukleáris dipoláris lecsatolás és a mágikus szöggel (MAS) történő forgatás segítségével az <sup>1</sup>H – X csatolások jelentősen csökkenthetők. A homonukleáris dipoláris csatolás jelszélesítő hatásának csökkentése korábban csak nagy forgatási sebességgel (> 30 kHz) volt lehetséges, azonban az utóbbi 5-10 évben olyan új módszereket fejlesztettek ki, amelyeknek segítségével közepes (5-20 kHz) forgatási sebességgel is megvalósítható a lecsatolás. Ezen módszerek segítségével intra- és intermolekuláris térbeli közelségek határozhatók meg, illetve a dipoláris csatolási állandó mérésével a pontos távolság is meghatározható néhány tized Å pontossággal. Három teljesen különböző rendszeren mutatjuk be ezen módszerek széleskörű alkalmazhatóságát.

<sup>1</sup>H – <sup>13</sup>C FSLG HETCOR módszerrel a kitozán acetamid csoportja és a glicerín közti másodlagos kötőerők stabilizálta kapcsolatot találtunk, amivel sikerült leírni a lágyítás mechanizmusát. Hasonló kapcsolatot PEG400 molekulákkal nem találtunk.



A triglicidil-izocianurát (TGIC) diasztereomerjei különböző szimmetriájú racém eutektikum kristályokat alkotnak, amelyekben az elemi cella mérete ismert, de a molekulák konformációja nem határozható meg a rendelkezésre álló adatokból. Heteronukleáris (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) és homonukleáris (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) mérésekkel az egyik diasztereomer teljes asszignációját elvégeztük, és megállapítottuk, hogy az eutektikumokban a molekulák konformációja különböző.

A fenol megváltoztatja az N-izopropil-akrilamid (NIPA) alsó kritikus oldódási hőmérsékletét. Neutrodiffrakciós kísérletek azt mutatták, hogy a fenolmolekulák elsősorban a NIPA-láncok közelében helyezkednek el. Homonukleáris (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) mérésekkel sikerült meghatározni a fenol helyzetét a duzzadt hidrogélben 0,5-1 Å pontossággal. Ez NMR-metodikai szempontból is fontos eredmény.

<sup>1</sup>BME, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

<sup>2</sup>SZTE, Gyógyszerésztudományi Kar, Gyógyszertechnológiai Intézet





## HPLC, CE ÉS NMR EGYÜTTMŰKÖDÉS ÚJ PERMETILEZETT β-CIKLODEXTRIN ÁLLÓFÁZIS ELŐÁLLÍTÁSÁBAN ÉS JELLEMZÉSÉBEN

Tárkányi Gábor, Tőke Orsolya, Mizsei Réka, Németh Krisztina, Varga Gábor<sup>1</sup>,  
Iványi Róbert<sup>2</sup>, Jicsinszky László<sup>2</sup>, Visy Júlia, Simonyi Miklós, Sente Lajos<sup>2</sup>,  
Szemán Julianna<sup>2</sup>

Szilikagél-hordozón új 6<sup>A</sup>-monoureido-6<sup>A</sup>-monodeoxi-permetilált-β-cyclodextrin (UPMBCD) királis állófázist fejlesztettünk ki. Az UPMBCD-oszlop hatékonyságát néhány kereskedelmi forgalomban lévő ciklodextrin állófázissal hasonlítottuk össze. Az új állófázis szerkezetét és a királis szelektor kötődését a szilika-mátrixhoz <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N-, <sup>29</sup>Si-CP/MAS NMR-rel igazoltuk.

A töltetet a véralvadásgátló kumarin-család enantiomerjeinek elválasztására optimalizáltuk. A töltetfejlesztés során a különböző ciklodextrin-származékok warfarin enantiomerekkel szembeni enantioszelektivitását vizsgáltuk kapilláris elektroforézis (CE) és oldatfázisú NMR-módszerekkel. A permetilezett ciklodextrin-származékok a warfarin enantiomerjeinek elválasztására jó szelektoroknak bizonyultak.

Teljes NMR jelhozzárendelést követően a <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H térközelségek (NOESY) vizsgálatával geometriai modelleket alkottunk a warfarin/ciklodextrin zárványkomplexekről. Méréseink kiterjedtek a warfarin izomériaviszonyaira, az NMR-spektrumok pH- és hőmérsékletfüggésére, valamint a komplexek stabilitására.

A munkát a GVOP-3.2.1.-2004-04-0210/3.0, Jedlik Ányos Program 00180/2007, NKFP-07-A3-NATURSEP és az OTKA TO49721 projektek támogatták.

<sup>1</sup>ChiroQuest Chiral Technologies Development Kft, Budapest

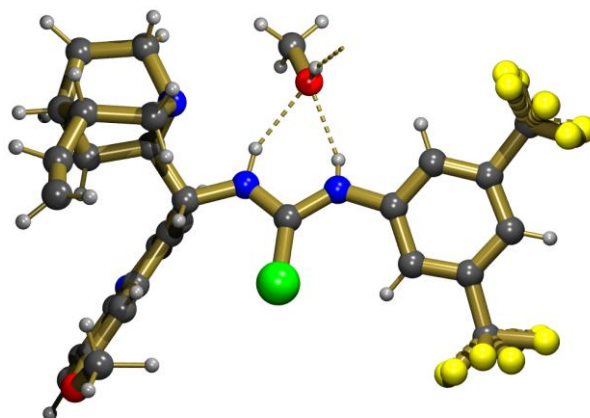
<sup>2</sup>CycloLab Cyclodextrin Res & Dev Lab Kft, Budapest



## DINAMIKUS RÖNTGEN-KRISZTALLOGRÁFIA: BIFUNKCIÓS SZERVES KATALIZÁTOR : METANOL 1:1 ASSZOCIÁTUM KRISZTÁLYSZERKEZETE

Czugler Máttyás, Kudar Veronika, Párkányi László, Kardos György, Soós Tibor

Az organokatalízis egyike az utóbbi évtizedben nagy népszerűsége szert tevő irányoknak. E katalizátorok közül a kininvázú alkaloidok tiokarbamid-csoporttal, különösen annak a trifluorometil-benzol szubsztituált származékaival képzett kombinációi 1-4 nap alatt viszonylag enyhe körülmények közt is jelentős enantio- szelektivitást mutattak [1]. A szerves katalizátor kristályosítása lehetővé tette a szerkezetmeghatározást alacsony-, majd szobahőmérsékleten is. Ahogy a kristályok viselkedéséből várható is volt, a szerkezetmeghatározás metanolasszociátum jelenlétét igazolta:



A metanol 1:1 asszociátum kristályszerkezete alacsony hőmérsékleten. A metanol H-hídjait szaggatott vonalak jelölik.

A szerkezet egyes vonásai kapcsolatba hozhatók az irodalomban újabban megjelent egyes megállapításokkal, míg mások érdekes variációkat mutatnak a molekula evidenciának tekintett „klasszikus” szubsztrátkötési módjával. Utóbbira példa, hogy az alkoholos hidroxil H-híd donorként nem a kinuklidin-bázis tercier N-atomjához, hanem a kinol-gyűrű tercier N-atomjához köt.

Az asszociátum meglepő bomlása lehetővé teszi egy naiv, de szemléletes „kísérleti molekuladinamika” kezdeti lépéseinek szerkezeti modelleken át történő követését.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Vakulya B, Varga Sz, Csámpai A, Soós T  
Highly enantioselective conjugate addition of nitromethane to chalcones using  
bifunctional cinchona organocatalysts  
ORGANIC LETTERS, 7 (10) : 1967-1969 (2005)

## REINECKE-KOMPLEXEK

Kudar Veronika, Rokob Tibor András, Stirling András, Pápai Imre, Czugler Mátyás

A tetraizotiocianáto-diammin-kromát(III)  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  anion ammónium sója, a *Reinecke-só* az egyik legrégebben ismert komplex só. A Reinecke-só hajlamos kation metatézis reakciókra, az így képződő sók rendszerint rosszul oldódó csapadékok. Az anion e tulajdonságát hosszú ideje felhasználják elsősorban a gyógyszer- és élelmiszeranalitikában, különféle biológiai eredetű szerves aminok, aminosavak (pl. karnitin, hisztidin) kvantitatív meghatározására. A történeti érdekességen túl a *Reinecke*-anion lágy karaktere (a negatív töltés 15 nem-hidrogén és 6 hidrogénatom alkotta rendszerben oszlik meg), érdekes tulajdonságai (pl. oldhatósági viszonyai) és a korai szerkezetek viszonylag rossz *R*-értékei együttesen keltették fel figyelmünket.

A rosszul kristályosodó vagy nehezen oldható anyagok kutatása több területen (crystal engineering, nano-technológia) is érdeklődésre tart számot. A kristályosítási módszerek rokonságban vannak a biokémiai problémáknál alkalmazottakkal. Eddigi kísérleteink több esetben teljesen új anyagokhoz vezettek, így első ízben lehetővé vált a Reinecke-só származékok rendszerezése, kristálykémiájuk megértése. A korai szerkezetek magas *R*-értékeit is inkább ikerkristály-képződési hajlamuk okozta.

A munka eddigi eredményeit foglalja össze az alábbi táblázat.

<i>Üreg („cage”) - szerkezetek</i>				$\beta$	KNC	V	Tércsoport	<i>R</i> -érték
Reinecke-só	13,291(1)	13,291(1)	13,291(1)		*	2347,9	<i>I-43m</i>	5,9
BrPir-Rk <sup>1</sup>	15,140(6)	10,012(7)	11,903(4)		*	1804,3	<i>Pna21</i>	4,7
Piridoxinium-Rk	6,246(2)	13,430(2)	24,788(3)	92,61(2)		2077,2	<i>P21/n</i>	11,0
<i>Réteg - szerkezetek</i>								
Piridinium-Rk	6,664(2)	12,804(3)	9,839(3)	92,892(4)		838,5	<i>P21/c</i>	9,3
Pirazinium-Rk	21,130(4)	26,531(4)	12,563(2)		*	7042,8	<i>Cmc21</i>	5,7
Piperazinium-Rk	13,285(4)	11,210(3)	12,797(4)		*	1905,8	<i>Pca21</i>	4,9
BMIM-Rk <sup>2</sup>	12,839(8)	6,856(3)	13,119(7)	111,34(2)	*	1075,6	<i>Pa</i>	5,0

<sup>1</sup>Rk=Reineckát; BrPir=3-Brómpiridinium; <sup>2</sup>BMIM=1-Butil-3-metilimidazólium; \*Királis / nem centroszimmetrikus

Feltűnő a királis vagy nem centroszimmetrikus tércsoportok gyakori előfordulása, beleértve magának a Reinecke-sónak a köbös kristályszerkezetét is. A szerkezetekre jellemző, azonos ionokból álló rétegek képződésének megértéséhez elméleti kémiai számításokat végeztünk. Megállapítottuk, hogy az anionok jellegzetes töltéseloszlása, és a Cr(III) ion ( $\text{SCN}^-$ ) és ( $\text{NH}_3$ ) ligandumjai között kialakuló intermolekuláris hidrogénkötések stabilizálják az anionrétegeket. Kulcsszerepet játszik a Reinecke-anion mérete, ami elegendően nagy ahhoz, hogy a hidrogénkötések kialakulásához szükséges távolságban az azonos töltésű ionok közti Coulomb-taszítás már elegendően kicsiny legyen. A kationok esetén ilyen összetartó erő nincs, rétegekké szerveződésük feltehetően az anionok szerveződésének következménye.



## **AZ ALFA-1 SAVAS GLIKOPROTEIN GENETIKAI VARIÁNSAINAK VIZSGÁLATA**

Ozohanics Oliver, Budai Lívია, Krenyác Judit, Ludányi Krisztina<sup>1</sup>, Kremmer Tibor,  
Vékey Károly, Drahos László

Az alfa-1 savas glikoprotein (AGP) az akut fázisú plazmafehérjék családjába tartozik. Négy genetikai variánsa ismert a vérben, amelyeket három gén kódol: az ORM1 (F1, F2 és S) variánsokat az AGP-A gén, míg az ORM2 (A) variánst az AGP-B és B' gének. A gének 22 bázispárban térnek el egymástól. Az AGP genetikai variánsainak ismerete a gyógyszertervezésben fontos szerepet tölt be. Számos tanulmány bizonyította, hogy egyes gyógyszerek szelektíven, vagy kizárólagosan az egyik variánshoz kötődnek.

Korábbi vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy az AGP koncentrációja betegségek esetén megnő, azonban a genetikai variánsok szintjén bekövetkező változások nem vagy csak részben ismertek. Az irodalomban csupán néhány publikáció foglalkozik az AGP genetikai variánsainak koncentrációbeli megváltozásával. Az eredmények azonban ellentmondásosak: gyulladás esetén igen, a rákbetegség esetén nem mutattak ki szignifikáns eltérést a genetikai variánsok arányában. Munkánk során célul tűztük ennek az ellentmondásnak feloldását korszerű tömegspektrometriai módszerek alkalmazásával.

59 rákbeteg (bőr, ovárium és limfóma) és egészséges önkéntes vérmintájának vizsgálatát végeztük el. A vérplazmából az AGP-t elválasztottuk, tripszinnel megemésztettük, majd a kapott emésztményt nanoLC-MS(/MS)-technika segítségével vizsgáltuk. A mért adatokból kiszámítottuk az ORM1 és ORM2 variánsok relatív arányát, és varianciaanalízist végeztünk. A kapott értékek alapján megállapítottuk, hogy statisztikailag szignifikáns különbség mutatható ki a rákos és egészséges csoportok között.

A szerzők köszönik az OTKA (T062727) támogatását. Ludányi Krisztina köszöni a Bolyai János Kutatói ösztöndíj támogatását.

<sup>1</sup>Semmelweis Egyetem, Gyógyszerészeti Intézet





## MASS SPECTROMETRY OF POLYETHYLENE GLYCOLS: EVIDENCE OF STRUCTURAL AND ENERGETIC INTERDEPENDENCE

Antoine Memboeuf, Andreas Nasioudis<sup>1</sup>, Oscar Van Den Brink<sup>1</sup>, Vékey Károly,  
Drahos László

The authors will present the last results obtained concerning their theoretical study on the fragmentation of polyethylene glycols (PEG: HO-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H). Detailed quantum chemical calculations as well as a kinetic study will be presented to explain experimental data and put into light the correlation between the conformation in the gas phase and the energetic of the fragmentation.

For that purpose, collision energy dependent tandem mass spectra of lithiated polymers was studied using ion trap. Considering different polymer size, we could plot the degree of fragmentation with respect to excitation voltage. While for the large polymer the voltage needs to be doubled to observe the same fragmentation for a double-sized polymer, an anomalous behavior arose for small oligomers. It was observed that from the large size polymer going to small oligomers, the energy needed to fragment first decrease linearly then dropped suddenly in a non-linear manner for very small oligomers.

Optimized conformations for the smallest oligomers were calculated with the help of quantum chemistry (DFT-B3LYP) to elucidate the coordination number and the polymer's least energetic gas phase conformation in the presence of the alkali ion. At most 6 Oxygen atoms can coordinate it to form a kind of ring with two caps while the ion remains at its center. This feature is used to explain the energetic drop-off observed.

Different fragmentation paths are proposed and quantum chemical calculations, performed with B3LYP functional, suggest different transient structures strongly influenced by the adduct ion. These structures were computed for different number of monomeric units showing a decrease in the barrier height when increasing the number of oxygen coordinating the adduct ion. The preliminary results of a kinetic study will also be discussed.

The trend obtained theoretically follows the experimental results very well, suggesting the interdependence of the fragmentation's energetic with the conformation of the molecule.

This work is taking part to Marie Curie POLY-MS project granted by European Union under the contract number MEST-CT-2005-021029.

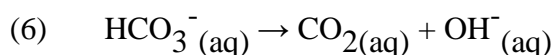
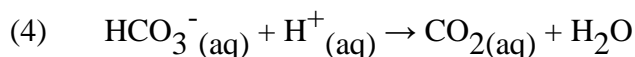
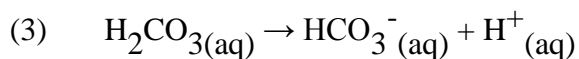
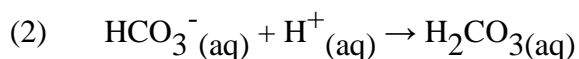
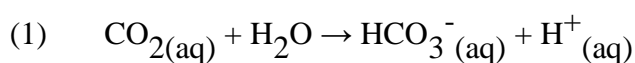
<sup>1</sup>Akzo Nobel Chemicals bv, Research & Technology Centre, Arnhem, The Netherlands



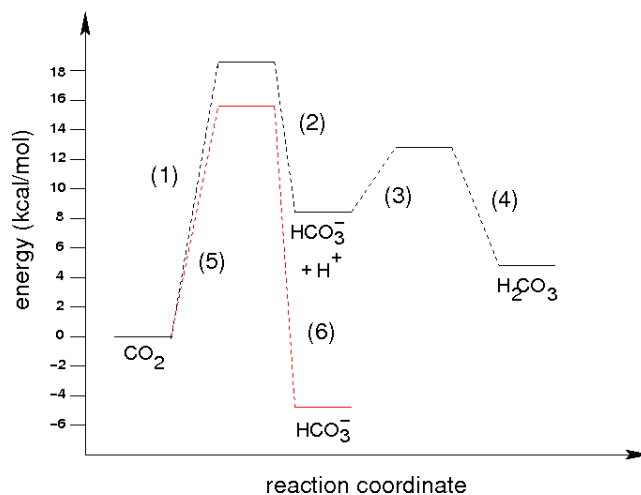
## SZÉNDIOXID-HIDROLÍZIS

Stirling András, Pápai Imre

A szén-dioxid és vizes oldatának kémiai egyensúlyai alapvető szerepet játszanak a legkülönbébb természetes és ipari folyamatban, például élő szervezetekben vagy geokémiai folyamatokban. Kvantumkémiai vizsgálatainkban a széndioxid-molekula átalakulásait követtük végig vizes oldatban, semleges közegben és  $\text{OH}^-$ -ionok jelenlétében. A következő folyamatok aktiválási szabadenergiáját határoztuk meg molekuladinamikai szimulációkból:



Az alábbi szabadenergia-diagram jellemzi a kémiai oldódást:



Számításaink célja az volt, hogy egységes elméleti keretekben, minél realiztikusabb számítási modell segítségével írjuk le a széndioxid kémiai oldódását vízben. Az elemi lépések mechanizmusának megértése ugyanis lehetőséget biztosít ahhoz, hogy a széndioxid katalitikus (például enzimes) átalakulásánál a katalizátor szerepét tisztázhassuk.



## SÁVPOLARIZÁCIÓS IRÁNYOK SZEREPE AZ IR-SPEKTROSKÓPIÁBAN: SZOLVATÁCIÓS MODELL ALKALMAZÁSA NEMATIKUS OLDATOKRA

Keresztury Gábor, Marin Rogojevov<sup>1</sup>, Tom Sundius<sup>2</sup>

Az infravörös-aktív molekularezgések átmeneti momentum irányának mérése hatékony módszer a sávhozzárendelési hibák kiküszöbölésére. Ilyen információ a rezgésekről orientált felépítésű minták polarizált IR-spektrumaiból nyerhető, ún. IR lineáris dikroizmus (IR-LD) méréssel. Egy adott vegyületből többféle módon készíthető orientált minta, pl. orientált egykristály-minta növesztésével, oldatfázisú molekulák elektromos térben való orientálásával, vagy polimerfilmbe ágyazott molekulák esetén a film egyirányú nyújtásával, amelyek azonban mind különféle technikai nehézségekkel járnak. Van azonban egy jóval egyszerűbb módszer is, a *nematikus folyadékkristályban*, mint anizotróp oldószerben való oldás és mintaorientálás, amely a vegyületek szélesebb körének IR-LD vizsgálatát teszi lehetővé. Ennek a módszernek az alkalmazhatóságát tesztelve jutottunk az elmúlt évek során arra az eredményre, hogy a mérésből származó adatokat kvantumkémiailag erőter-számításon alapuló rezgési analízis eredményeivel összevetve az átmeneti momentum (transition moment, TM) irányának meghatározásában és felhasználásában jelentős előrelépés érhető el.

Az egyes IR-elnyelési sávok nematikus oldatban mért dikroizmusa ( $R_i = A_{\parallel}/A_{\perp}$ ) alapján – a mintában *uniaxiális orientációt* feltételezve - meghatározható az illető molekularezgés elektromos átmeneti momentum vektorának iránya, ami eldönti a szimmetria szerinti sávasszignációt. Alacsonyabb ( $C_s$ ) szimmetria esetén is kiszámítható az átmenetimomentumvektornak a *nematikus direktor* iránnyal (a molekulák “hosszú tengelyével”) bezárt szöge ( $\varphi_i$ ), amely a sávok frekvenciája és intenzitása mellett igen értékes kiegészítő spektrális jellemző. Ennek a szögnek azonban *kísérletileg* csak az abszolút értéke határozható meg, az előjele nem, ami korlátozza a mért adatok hasznosítását. Az IR-elnyelési spektrumok megfelelő szintű *elméleti számítása* azonban éppen ezt a határozatlanságot képes kiküszöbölni.

Az előadásban néhány példát mutatunk be az általunk kialakított *kombinált módszer* alkalmazására és hatékonyságára egyes sávasszignációs és szerkezeti kérdések eldöntésében, síkszimmetrikus ( $C_s$ ) modellmolekulák esetén. A meghatározás pontossága szempontjából kritikus a “hosszú tengely” irányának ismerete, amihez korrekciós módszert dolgoztunk ki két erős IR-elnyelési sáv számított TM-irányának figyelembevételével. Az eddigi tapasztalatok alapján DFT (B3LYP/6-31G\* vagy magasabb szintű) számításokból nyert TM-irányok közepes intenzitású és erős sávok esetén 5-10°-on belül egyeznek a kísérleti adatokkal.

Teoretikusok szerint, folyadékkristályos minták esetén, további javulás lenne várható az egyezésben a DFT-módszerektől az ún. IEF PCM szolvatációs modell (Integral Equation Formalism - Polarizable Continuum Model) alkalmazásával. A javaslat tesztelésére naftalint és aszimmetrikusan deuterált naftalin származékokat (1-D- és 2-D-naftalint) vizsgáltunk az IR-LD-módszer segítségével, ahol az erőter  $D_{2h}$  szimmetriája változatlan marad, vagyis a rezgésalakok és polarizációs irányok változása tisztán a változó tömeghatásnak tulajdonítható. Meglepő eredményt kaptunk: a számítások ugyanis jobb egyezést adtak a mérési adatokkal az izolált molekula esetében, mint a rendelkezésre álló izotróp IEF PCM modell alkalmazásával. Az elvileg korrektebb anizotróp IEF PCM modell implementációjára azonban még várni kell.

<sup>1</sup> Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences

<sup>2</sup> Department of Physics, University of Helsinki

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Rogojerov M, Keresztury G, Jordanov B  
Determination of the average orientation of low symmetry planar molecules in anisotropic solvent from two quantum chemically calculated vibrational transition moments  
JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, 661 : 227-234 (2003)
2. Rogojerov M, Kersztury G, Jordanov B  
Vibrational spectra of partially oriented molecules having two conformers in nematic and isotropic solutions: furfural and 2-chlorobenzaldehyde  
SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, 61 (7) : 1661-1670 (2005)
3. Rogojerov M, Keresztury G, Tsankov D, Andreev G, Korte EH, Schrader B  
Infrared and Raman polarization spectroscopy of molecules aligned in nematic liquid crystals: results from cooperation with Bojidar Jordanov  
BULGARIAN CHEMICAL COMMUNICATIONS, 37 (4) : 213-229 (2005)
4. Keresztury G, Rogojerov M  
Polarised infrared spectra of p-Cl-acetophenone in nematic liquid crystal solution: testing a recently introduced method for determination of transition moment directions  
BULGARIAN CHEMICAL COMMUNICATIONS, 37 (4) : 327-331 (2005)

**ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI  
SZEKCIÓ**





## **POLI(VINIL-KLORID) TERMOOXIDATÍV DEGRADÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA OLDATBAN**

Szarka Györgyi, Iván Béla

Napjainkban több mint 35 millió tonna poli(vinil-klorid)-ot (PVC) állítanak elő évente a világon. Ennek a polimernek nagy előnye, hogy gyártása olcsó és tulajdonságai adalékanyagok segítségével széles körben változtathatók. A PVC-nek, kedvező sajátságai mellett néhány hátrányos jellemzője is van. A PVC, a termoplasztikus formázáshoz szükséges hőmérséklet hatására, ugyanis minden esetben degradálódik. Ez HCl-eliminációval jár, és egyidejűleg konjugált kettős kötést tartalmazó láncrészek (poliének) jönnek létre a polimerben. A keletkező korrozív HCl-gáz megtámadja a feldolgozó berendezéseket, szerszámokat, így jelenléte káros a munkahelyi környezetben, a láncban kialakult kettős kötések pedig reaktívak [1,2]. Érdekes módon azonban a PVC degradációja fontossága és az eddig végzett kiterjedt kutatások ellenére sem ismert mind a mai napig teljes részletességgel.

Ipari méretekben a degradáció megakadályozására különböző stabilizátorokat és antioxidánsokat használnak. Munkánk során ólom-sztearát hőstabilizátor, továbbá 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) antioxidáns hatását vizsgáltuk a PVC termooxidatív degradációjára különböző oldószerekben. Kísérleteinket 1 %-os PVC-oldatokban végeztük. Oldószerként a PVC egyik leggyakrabban használt lágyítóját, a dioktil-ftalátot (DOP), illetve az inert tulajdonsággal bíró 1,2,4-triklór-benzolt (TCB) használtuk.

Ólom-sztearát esetében a kapott eredmények a PVC-láncok jelentős mértékű szakadását mutatták. Ugyanakkor a vegyület, a HCl-lehasadás szempontjából, a PVC hatékony stabilizátorának bizonyult.

A BHT antioxidáns hatásának tanulmányozását 1,2,4-triklór-benzollal és dioktil-ftaláttal készült oldatokban is elvégeztük. TCB-ben csak kismértékű láncszakadás történt, míg dioktil-ftalátban a PVC jelentős láncszakadását tapasztaltuk, ami BHT jelenlétében fokozódott. A HCl-lehasadás szempontjából azonban a BHT hatékonynak bizonyult, mivel növelte az indukciós időt.

A PVC termooxidatív degradációjának tanulmányozása során nyert új eredményeink olyan környezetileg előnyös eljárások kifejlesztéséhez vezethetnek, amelyek alkalmazhatók stabilizátort és/vagy antioxidánst tartalmazó PVC-termékek részleges lebontása vagy kialakítása céljából.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Szarka Gy, Iván B  
Environmentally benign mild degradative transformation of poly(vinyl chloride) into useful products  
POLYMER PREPRINTS 48(1): 584-585 (2007)
2. Szakács T, Szarka Gy, Pollreisz F, Szesztay A, Iván B  
A PVC termooxidatív láncszakadása oldatban  
MŰANYAG ÉS GUMI 44(2): 89-93 (2007)

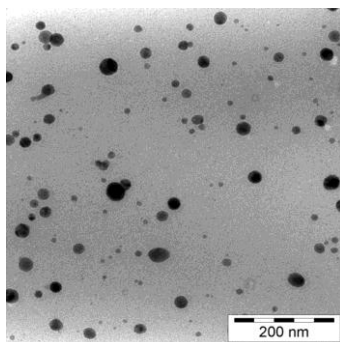
## AMFIFIL KOTÉRHÁLÓN ALAPULÓ SZERVES-SZERVETLEN NANOHIBRID ANYAGOK

Mezey Péter, Domján Attila, Iván Béla, Ralf Thomann<sup>1</sup>, Rolf Mülhaupt<sup>1</sup>

Munkánk során poli(N,N-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB; „*l*” a „*linked by*” rövidítése) amfifil polimer kotérhálókat állítottunk elő széles összetétel-tartományban. Az amfifil jelleget poláros (víz) és apoláros (n-hexán) oldószerben történő duzzasztási vizsgálatokkal igazoltuk.

A PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálók termikus vizsgálata (DSC) során megfigyeltük, hogy a PIB-re, illetve a PDMAAm-re jellemző üvegesedésiátmenet-értékek egyaránt jelen vannak. Ebből arra következtethetünk, hogy ezeknek az anyagoknak fázisszevárt morfológiájuk van. A kotérhálók fázisszerkezetének további tanulmányozása érdekében, kisszögű röntgenszórás (SAXS) és atomerő-mikroszkópiás (AFM) vizsgálatokat is végeztünk. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálókban rövidtávú szerkezeti periodicitás figyelhető meg, és az ismétlődő fázisok mérete az összetételtől függően a 8-15 nm-es tartományba esik. Következésképpen ezeknek az anyagoknak különleges, nanofázis-szevárt morfológiájuk van.

Az elkülönülő fázisokat kémiai reakciókban nanoreaktorként hasznosíthatjuk. Az amfifil kotérháló hidrófil fázisát ezüst-nitrát vizes oldatával megduzzasztva, majd dimetil-formamiddal redukálva, fémezüst megjelenését tapasztaljuk a kotérhálóban (1. ábra). Tekintettel a polimer fázisszerkezetére, a kapott ezüstreszcsek mérete is a nanométeres tartományba esik. Vizsgálataink rámutatnak arra, hogy az ilyen típusú anyagok értékes templátként felhasználhatók lehetnek egyéb szerves-szervetlen, ún. nanohibrid anyagok előállítására.



1. ábra: Ezüst nanorészecskék az amfifil kotérháló belsejében (TEM felvétel)

<sup>1</sup>Universität Freiburg, Institut für Makromolekulare Chemie und Materialforschungszentrum, Deutschland

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Mezey P, Domján A, Iván B, Thomann R, Mülhaupt R  
Morphology studies and potential applications of poly(N,N-dimethylacrylamide)-L-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks  
Polymer Conetworks, Gels and Membranes. Science, Technology and Applications, Proceedings of the International Symposium (Ed: Iván B) IMEC CRC HAS, Budapest, 2005, pp 80-82
2. Mezey P, Domján A, Iván B, Thomann R, Mülhaupt R  
Morphology studies and potential applications of poly(N,N-dimethylacrylamide)-l-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks  
Proceedings: Nanotechnology 2007: Technical Proceedings of the 2007 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Volume 2, pp 132-135, 2007
3. Mezey P, Domján A, Iván B, Thomann R, Mülhaupt R  
Novel organic-inorganic nanohybrids based on poly(N,N-dimethyl acrylamide)-l-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks  
Proceedings: Nanotechnology 2008: Life Sciences, Medicine & Bio Materials - Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Volume 2, pp 715-718, 2008

## POLIMEREK KÖRNYEZETILEG ELŐNYÖS ELŐÁLLÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI BENZOTRIFLUORID OLDÓSZERBEN

Verebélyi Klára, Iván Béla

Új polimerizációs eljárások fejlesztése, a meglévők tökéletesítése, illetve újabbnál-újabb tulajdonságú és szerkezetű polimerek előállítása világszerte intenzíven kutatott terület. A polimerek óriási mennyiségben történő előállítása miatt, azonban a mai napig nincs megoldva a polimerszintézisek környezetbarát technológiája.

Kutatásaink célja, hogy olyan új módszereket, eljárásokat, anyagokat alkalmazzunk, amelyekkel a polimerizációs eljárásokat a környezet károsítása szempontjából kedvezőbbé tehetjük. Az egyik legfőbb problémának az oldószert tekintik, hiszen ebből az anyagból használnak a legtöbbet a polimerizációs eljárásokban.

Az egyik, széleskörűen használt, jól szabályozható eljárást – a karbokationos polimerizációt – rendszerint illékony, halogénezett oldószerekben hajtják végre, mivel ezek nagyon gyors polimerizációt tesznek lehetővé nagy hatékonysággal. A diklórmétán-, a metilklorid- és klórozott etánszármazékok azonban minden bizonnyal nagy részét képezik az évente elpárolgó 10-15 millió tonna oldószernek. E probléma megoldására eddig sem az ionos folyadékok, sem a vizes közeg alkalmazása nem hozta meg a várt eredményeket.

Munkánk során az egyik legnagyobb mennyiségben előállított műanyag alapanyag, a polisztirol karbokationos polimerizációval történő előállítását vizsgáltuk benzotrifluorid oldószernél, és megkíséreltük az energiaigényes lépések, illetve környezetre káros anyagok lehető legnagyobb mértékű mellőzését. Ennek eredményeként egy új, kevésbé illékony, környezetbarátnak tartott oldószernél, hűtés nélkül, szobahőmérsékleten igen rövid reakcióidő alatt jelentős kitermelést értünk el [1].

A káros, illékony oldószert mellett a nagymennyiségű, fémtartalmú Lewis-sav katalizátorok sem kívánatosak egy környezeti szempontokat figyelembe vevő eljárásban. A karbokationos polimerizációk során általában a monomerhez képest 16-szoros feleslegben alkalmazott  $TiCl_4$  mennyiségét egy nagyságrenddel sikerült csökkentenünk a kapott polimer tulajdonságainak megváltozása nélkül.

A karbokationos polimerizáció mellett egy másik, szintén kváziélő polimerizációs folyamat, az atomátadásos gyökös polimerizáció [2]. E polimerizációs eljárásban is hatékony oldószernél bizonyult a benzotrifluorid nemcsak a sztírol, hanem a karbokationosan nem polimerizálható metil-metakrilát és az *n*-butilakrilát monomerek esetén is.

Összefoglalva elmondható, hogy a sztírol karbokationos polimerizációját sikerült megvalósítanunk egy környezetbarátnak tartott oldószernél, benzotrifluoridban, hűtés alkalmazása nélkül, a lehető legkisebb katalizátorkoncentrációval. Az oldószert más monomerek és más típusú polimerizációs eljárások esetében is sikeresen alkalmazható.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Verebélyi K, Groh WP, Iván B  
Carbocationic polymerization of styrene under environmentally benign conditions  
POLYMERIC MATERIALS: SCIENCE AND ENGINEERING 96: 607-608 (2007)
2. Iván B, Szanka I, Fónagy T, Kali G, Szarka Gy, Szesztay M, Verebélyi K  
The color of quasiliving atom transfer radical polymerization  
POLYMER PREPRINTS 49: 77-78 (2008)

# FÁZISSZEPARÁCIÓ HATÁSA SZEGMENTÁLT POLIURETÁN ELASZTOMEREK TULAJDONSÁGAIRA

Bagdi Kristóf, ifj. Pukánszky Béla, Pukánszky Béla

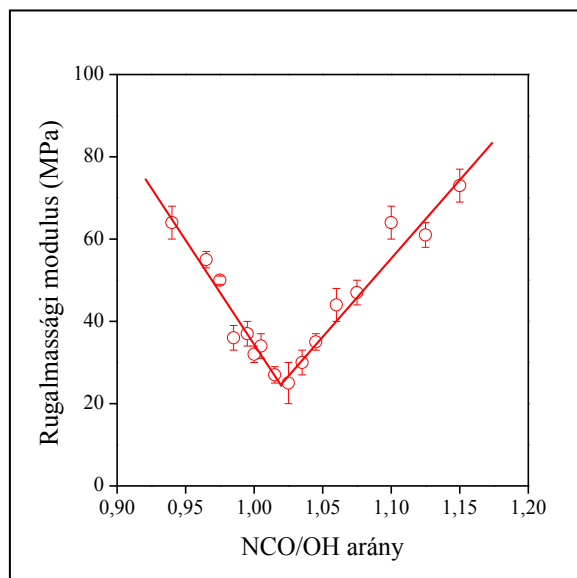
A poliuretánok változatos tulajdonságokkal jellemezhető, sokoldalú műanyagok. Tulajdonságaik, amelyeket számos tényező befolyásol, a komponensek és az összetétel megfelelő megválasztásával széles tartományban változtathatók. A poliuretánok számos eltérő polaritású csoportot tartalmaznak, melyek különböző kölcsönhatásokba léphetnek egymással, ami kemény és lágy szegmensek, illetve fázisszeparált szerkezetek kialakulásához vezethet. A fázisszeparáció mértéke, a szerkezeti egységek mérete, valamint tulajdonságaik erősen befolyásolják a polimer végső tulajdonságait.

Kutatásaink orvostechikai célú, szegmentált poliuretán elasztomerek előállítására és az összetétel-szerkezet-tulajdonság összefüggéseknek a tulajdonságok optimalizálása céljából történő meghatározására irányultak. Az előállított polimerek izocianát-hidroxil funkciós csoport arányának (NCO/OH) változtatása a molekulatömeg várakozásunknak megfelelő változást hozta. Más tulajdonságok kialakításában azonban valószínűleg nem csak a molekulatömeg játszott szerepet, az összetétel-függés ezekben az esetekben nyilvánvaló ellentmondásokat mutatott. A szakítószilárdság és a szakadási nyúlás meredeken növekedett a növekvő izocianát-tartalom sztöchiometrikus összetételéig, de ezután csak gyengén csökkent nagyobb NCO/OH arányok esetén, az összefüggés asszimmetrikus volt. A modulusz ezzel szemben minimumot mutatott ugyanebben az összetétel-tartományban. (1. ábra)

A vizsgált polimerekben létrejövő különböző köl-

csonhatások vizsgálata azt mutatta, hogy a fázisszeparáció fontos szerepet játszik a tulajdonságok kialakításában.

Eredményeink szerint kis NCO/OH arányok esetén a láncvégi hidroxil-csoportok kölcsönhatása, míg nagy izocianát-tartalom mellett a kemény szegmensek kölcsönhatása dominál. A fázisszeparáció mértékének minimuma, illetve a mobil lágy szegmensek számának maximuma a sztöchiometrikus összetétel környezetében észlelhető. Míg a viszkozitás csak a molekulatömegtől függ, a szilárdságot és a deformálhatóságot jelentősen befolyásolják azok a kölcsönhatások, amelyek a fázisszeparáció mértékének meghatározásán keresztül a merevség kialakítói. A fenti megfontolások figyelembevételével előre meghatározott tulajdonságokkal rendelkező polimerek előállítása válik lehetővé.



1. ábra Az összetétel hatása a poliuretán elasztomerek merevségére





## HATÁRFELÜLETI KÖLCSÖNHATÁSOK POLIPROPILÉN NANOKOMPOZITOKBAN

Dominkovics Zita, Pataki Piroska, Bódiné Fekete Erika, Pukánszky Béla

A rétegszilikát nanokompozitok olyan ásványi részecskéket tartalmazó műanyagok, amelyekben a töltőanyag egyik mérete a nanométeres tartományba esik. A nanokompozitok előnye, hogy jelentős tulajdonságjavulás érhető el igen kis mennyiségű, 3-5 % ásványi anyag alkalmazásával. Az elképzelések szerint a merevség, valamint a szilárdság növelhető, és a gázáteresztő képesség csökkenthető ilyen módon. A tulajdonságok megfelelő javulásának egyik alapfeltétele a rétegszilikát töltőanyag egyedi lemezekre történő szétesése, exfoliációja. A hatékony exfoliáció kialakulásához megfelelő minőségű és erősségű kölcsönhatásnak kell kialakulni a komponensek között. A kölcsönhatások becsléséhez elengedhetetlen a rétegszilikát felületi jellemzőiök pontos ismerete. A töltőanyagokat minden esetben felületkezelik, aminek célja a lemezek közti kölcsönhatások csökkentése, ezáltal a lemezek közti rétegtávolság növelése. A polimer és a töltőanyag közötti kölcsönhatás javítására pedig maleinsavanhidriddel módosított polipropilént (MAPP) is adnak a kompozitokhoz.

Munkánk során egyrészt hat új, kereskedelmi forgalomba került, felületkezelt töltőanyag felületi jellemzésével foglalkoztunk. Különböző vizsgálatokkal próbáltuk meg kideríteni, hogy milyen felületkezelő szereket használtak. Meghatároztuk a rétegszilikátok rétegtávolságát, fajlagos felületét, az alkalmazott felületkezelőszer mennyiségét, a borítottságot és a felületi feszültséget. Ezen vizsgált töltőanyagokból kompozitokat állítottunk elő, hogy tanulmányozzuk a felületkezelések hatását a kompozit szerkezetére és tulajdonságaira.

Mivel korábban végzett kísérleteink alapján úgy találtuk, hogy felületkezelés alkalmazásával és kapcsolószerek hozzáadásával sem sikerült nagymértékű exfoliációt elérni, ezért az exfoliáció elősegítése céljából a rétegszilikát felületkezelő-szer által nem borított felületét megkíséreltük tovább módosítani. Egy kiválasztott töltőanyagot hosszúláncú alkoholokkal kezeltünk, a kezelt töltőanyagokat jellemeztünk, és nanokompozitot készítettünk belőle. Az előállított nanokompozitokban vizsgáltuk a rétegszilikát lemezek delaminációjának mértékét. Összességében megállapíthatjuk, hogy nagymértékű exfoliáció csak úgy érhető el, ha ismerjük a komponensek közötti kölcsönhatások jellegét és erősségét, így ezek célzott módosításával lehet növelni a lemezek szétválását.



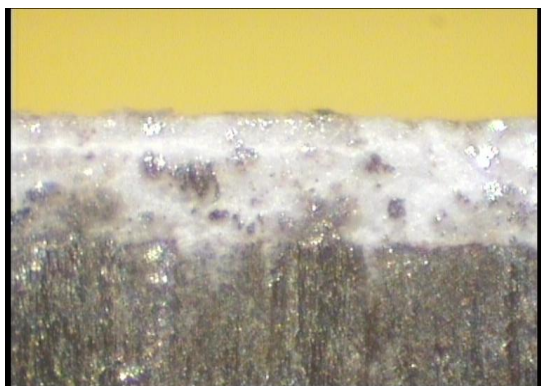
## KERÁMIARÉTEGEK KIALAKÍTÁSA PLAZMASZÓRÁSSAL

Bartha Cecília, Mohai Ilona, Károly Zoltán, Szépvölgyi János

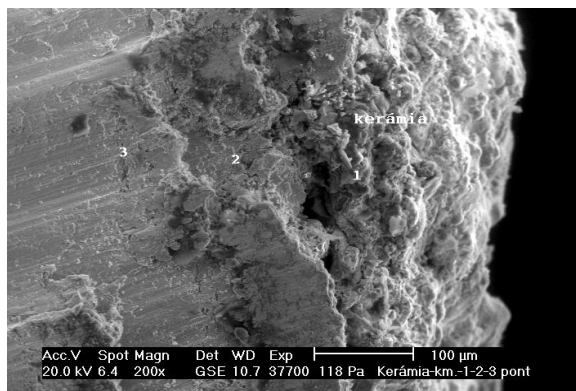
Kutatásunk célja oxid, nitrid, karbid és kompozit kerámiaporokból DC plazmaszórással hőálló és egyéb célokra alkalmas, különleges rétegek kialakítása és vizsgálata.

A kutatásokhoz saját tervezésű és kivitelű laboratóriumi plazmaszóró berendezést helyeztünk üzembe (40 kW DC, max. 50 cm<sup>2</sup>-es felületek bevonásához), majd az előkísérletek során kiválasztottuk, az adott berendezés és a különböző porok esetére, az optimális paramétereket. A további munka során a berendezést alkalmassá tettük nagyobb felületek bevonására is. Ehhez az ipari plazmaszórásban piacvezető Metco termékekkel – 9MB szórópisztollyal és 9MPE poradagolóval – egészítettük ki a rendszert. Az új egységeket a meglévő gázellátó-rendszer/generátor/kontroll-egység/vízhűtés/hőcserélő/mintabefogó rendszerhez illesztettük, megoldottuk a távvezérlést, biztonsági- és vészkapcsoló áramköröket építettünk ki, majd kísérleteket végeztünk.

A plazmaszórási kísérletekhez kereskedelmi kerámiaporokat, valamint laboratóriumi nanokompozitokat használtunk. A porokat fém és grafit felületekre szórtuk. Vasfelületen leválasztott rétegek esetén vizsgáltuk a kerámiaréteg minőségét (egyenletesség, porozitás), tapadását. A grafitlapra szórt rétegek a szubsztrátról könnyedén leválaszthatók, és önmagukban is vizsgálhatók voltak. A kiindulási porokat és a szórt felületeket röntgendiffrakciós elemzéssel (XRD), röntgenfotoelektron spektroszkópiával (XPS), mikroszkópi technikákkal (optikai, 1. ábra; SEM-EDS, 2. ábra) és ködfény-kisüléssel optikai emissziós spektroszkópiával (GD-OES) jellemeztük. A nem-oxid jellegű kiindulási anyagok kémiai- és fázisösszetételét sikerült megőrizni a plazmaszórás során.



1. ábra: ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bevonat keresztmetszeti képe vaslemezen. A réteg vastagsága 250 µm.



2. ábra: Vaslemeze felvitt mullit/SiC<sub>30</sub> réteg keresztmetszeti SEM képe



## POLI(TETRAFLUOR-ETILÉN) FELÜLETMÓDOSÍTÁSA NYEREGTERES GYORSATOM-FORRÁSSAL

Kereszturi Klára, Szabó András<sup>1</sup>, Tóth András, Marosi György<sup>1</sup>, Szépvölgyi János

Polimerek és részecskesugarak kölcsönhatása során megváltozik a felületi réteg kémiai összetétele és szerkezete, aminek a következtében megváltozhat az anyagok számos fizikai és kémiai tulajdonsága, köztük a felületi érdesség, karc- és kopásállóság, nedvesedési jellemzők stb.

Kísérleteink során poli(tetrafluor-etilén) (PTFE, teflon) felületét módosítottuk ún. nyeregteres gyorsatom-forrással (Fast Atom Beam, FAB), szerkezet – tulajdonság típusú összefüggések vizsgálata, továbbá a kopásállóság növelése céljából. A kezelések során 1 kV feszültséggel gyorsított, hidrogén-, hélium-, illetve nitrogén-plazmából előállított részecske-nyalábokat alkalmaztunk.

XPS-módszerrel vizsgáltuk a FAB-kezelt teflonfelületek elemi összetételi és szerkezeti változásait a kezeletlen mintához képest; Raman-mikrospektroszkópiával jellemeztük a módosított felületi réteg vastagságát és összetételét, topográfiai és nanotribológiai mérésekkel vizsgáltuk a kezeletlen és a FAB-kezelt minták érdességét és kopásállóságát, továbbá peremszögméréssel határoztuk meg a felület nedvesedési tulajdonságainak változását.

Az XPS-vizsgálatok tanúsága szerint a FAB-kezelések következtében a felület fluor-tartalma jelentős mértékben lecsökken. Nitrogénplazmából nyert gyorsatomsugaras-kezelés hatására nitrogén épül be a felületi rétegbe különféle kötéseket kialakítva.

Raman-mikrospektroszkópiai mérések alapján megállapítható, hogy a teflon felülete a FAB-kezelések hatására, a részecskék anyagi minőségétől függően, kb. 5,5 – 10,5  $\mu\text{m}$  vastagságban, amorf szénszerű szerkezetté alakul át.

Topográfiai és nanotribológiai tesztek alapján a felület átlagos érdessége megnő, a nitrogénes és a hidrogénes kezelések javítják a felület kopásállóságát.

A FAB-kezelések hatására a víz jobban nedvesíti a felületet, a 3 hónap elteltével megismételt peremszög-mérések alapján ez a hatás maradandó.

<sup>1</sup>BME, Szerves Kémia és Technológia Tanszék

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Kereszturi K, Szabó A, Tóth A, Marosi G, Szépvölgyi J  
Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by saddle field fast atom beam source  
SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY 202 : 6034-6037 (2008)

## 4-(DIMETILAMINO)-PIRIDIN, $N^6,N^6$ -(DIMETIL)-ADENIN ÉS VELÜK ROKON VEGYÜLETEK FOTOFIZIKÁJA

Demeter Attila

A nukleinsav-bázisok fotofizikája számottevő tudományos érdeklődést vonzott az utóbbi években, elsősorban az UV-sugárzás okozta DNS-károsodás mechanizmusának kutatása kapcsán. Ehhez persze a modern, nagyidő-felbontású technikák megjelenésére is szükség volt. A címben jelzett dimetil-adenin és a vele rokon vegyületek kettős-fluoreszcenciát mutatnak, így fluoreszcenciás tulajdonságaik vizsgálatán keresztül felderíthetők a gerjesztett állapotban lejátszódó folyamatok. Jelen munkában az adenin-származékok mellett a velük fotokémiai rokonítható 4-(dimetilamino)-piridinen végzett vizsgálatainkat is bemutatom [1]. Az alkalmazott vizsgálati technikák a következők: femtoszekundum idejű színképrekonstrukció, pikoszekundum- és nanoszekundum-felbontású egyfotonszámlálás, mikroszekundum-felbontású tranziensabszorpció, valamint UV-abszorpció, fluoreszcenciás és infravörös színképelemzés.

Eredményeink alapján, ellentétben korábbi feltételezésekkel (lásd: Schwalb, Temps: Physical Chemistry Chemical Physics, 2006) az adeninszármazékok sok vonatkozásban hasonlóan viselkednek, mint a kiterjedten vizsgált 4-(dimetilamino)-benzonitril(DMABN)származékok: reverzibilis kétállapotú kinetikát mutatnak a szingulett gerjesztett állapotban, a folyamatok azonban sokkal gyorsabbak a megszokotthoz képest. Meghatároztuk a felderíteni kívánt rendszerek fontosabb jellemzőit, így a folyamatok oldószerfüggését döntően befolyásoló állapot-dipólusmomentumokat is. Kiterjedten vizsgáltuk azt is, hogy a hidrogénhid képzésére alkalmas oldószerek hogyan módosítják a molekulák fotofizikai tulajdonságait. Azt tapasztaltuk, hogy alkohol (vagy víz) jelenlétében a molekulák tulajdonságai olymértékben megváltoznak, hogy célszerű a komplexeket új specieszekként kezelni. Több eltérés számszerű értékére kvantitatív leírást tudunk adni egy általunk bevezetett termodinamikai egyenlet segítségével.



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Demeter A, Mile V, Bérces T  
Hydrogen bond formation between 4-(dimethylamino)pyridine and aliphatic alcohols  
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A 111: 8942-8949 (2007)

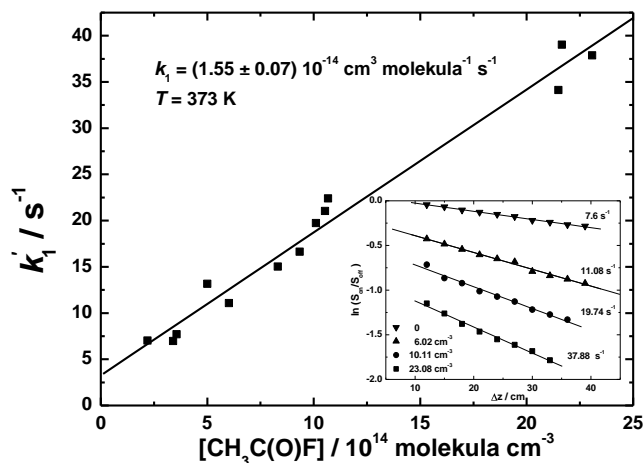
# AZ ACETIL-FLUORID LÉGKÖRKÉMIAI KINETIKÁJA ÉS FOTOKÉMIAJA

Zügner Gábor László

A Montreáli Jegyzőkönyv (1987) és az azt követő rendelkezések eredményeként betiltották a Föld ózonrétegét károsító freongázok gyártását és felhasználását. A freonok helyettesítésére széleskörűen alkalmazzák a HFC-152a elnevezésű 1,1-difluor-etánt. A  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  nem károsítja az ózonréteget, azonban erős üvegházhatású gáz, így fontos annak eldöntése, mekkora a légköri élettartama. Légköri fotooxidációs lebomlásának első közti-terméke az acetyl-fluorid.

Jelen munka az acetyl-fluorid OH-gyökkel végbemenő elemi reakciójának és fotobomlásának laboratóriumi kutatási eredményeit tartalmazza. Vizsgálataimban meghatároztam az OH-reakció sebességi együtthatóját és a fotobomlás kvantumhatásfokát. Ezekből az adatokból fontos következtetéseket vonhatunk le az acetyl-fluorid légköri sorsáról, továbbá a fluorsubsztitúció hatásáról a karbonilmolekulák reaktivására és fotokémiai sajátosságaira vonatkozóan.

Az acetyl-fluorid OH-gyökkel való reakciójának kinetikáját gyorsáramlásos reakciókinetikai módszerrel tanulmányoztam. Az OH-gyököt közvetlen módon, rezonancia-fluoreszcenciás technikával detektáltam. Az alábbi ábrán a 373 K reakcióhőmérsékleten kapott kísérleti eredményeket mutatom be. Az ábra az OH-fogyásokat mutatja, az ún. pszeudo-elsőrendű ábrázolás egyenesének meredeksége adja az  $[\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}]$  reakció sebességi együtthatóját.



Megállapítottam, hogy a reakció meglepően lassú, a fluoratomnak erős negatív induktív hatása van, és így az acetyl-fluorid légköri élettartama igen hosszú (9 év).

A fotolíziskísérleteket exciplex lézerral végeztem, 248 nm-en ( $T = 298$  K). Az acetyl-fluorid fogyását, valamint a termékek képződését egyaránt gázkromatográfiai analízissel határoztam meg. A fotokémiai vizsgálatok előtt

meghatároztam az acetyl-fluorid abszorpciós keresztmetszetét a 210-310 nm hullámhossz tartományban. Megállapítottam, hogy az acetyl-fluorid fotodisszociációs kvantumhatásfoka jelentősen kisebb egynél, szemben az acetone fotobomlásával, amit kutatócsoportunkban korábban részletesen vizsgáltak.