

KUTATÓKÖZPONTI TUDOMÁNYOS NAPOK

2010.

ELŐADÁSÖSSZEFOGLALÓK



TARTALOM

	oldalszám
BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ	
<u>Balog József</u> , Riedl Zsuzsanna, Biczók László, Hajós György	Új izokinolin-származékok szintézise palládium-katalizált reakciókkal 5.
<u>Egyed Orsolya</u> , Király Péter, Takács Daniella, Nagy Ildikó, Bombicz Petra, Riedl Zsuzsanna, Hajós György	Új tetrazolo-azaborinin származékok multinukleáris oldat és szilárd fázisú NMR-vizsgálata 7.
<u>Erős Gábor</u> , Nagy Krisztina, Mehdi Hasan, Pápai Imre, Nagy Péter, Király Péter, Tárkányi Gábor, Soós Tibor	Méret-kizárásos elv alkalmazása a frusztrált Lewis-párok kémiájában 9
<u>Bakó Imre</u> , Stirling András, Bálint Szabolcs, Pápai Imre	Frusztrált komplexek vizsgálata oldatfázisban: elméleti tanulmányok 11.
<u>Nyitrai Gabriella</u> , Kékesi Orsolya, Pál Ildikó, Keglevich Péter, Fügedi Péter, Simon Ágnes, Fitos Ilona, Németh Krisztina, Kardos Julianna	Szerves nanohordozók sejtfunkció és toxicitás vizsgálata túlélő agyszövetben 13.
<u>Bárkai Tünde</u> , Törő Imre, Garai Ágnes, Reményi Attila	Lineáris dokkoló motívumok szerepe az MAPK kaszkádban. Az NFAT4 szabályozása 15.
<u>Horváth Gergő</u> , Tőke Orsolya	Molekuláris mozgások és cserélődési folyamatok a humán epesav-kötő fehérjében 17.
<u>Keszthelyi Tamás</u> , Kiss Éva, Hill Katalin, Péntes Csanád, Schnöller Donát, Bősze Szilvia, Horváti Kata, Hudecz Ferenc	Potenciális antituberkulotikum és lipid monorétegek kölcsönhatásának vizsgálata összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával 19.
<u>Palló Anna</u> , Harmat Veronika, Domokos Klarissza, Kiss András László, Karancsiné Menyhárd Dóra, Szeltner Zoltán, Náray-Szabó Gábor, Polgár László	Acilaminoacil-peptidáz kristályszerkezetek szerepe a funkció megismerésében 21.
<u>Holczbauer Tamás</u> , Czugler Mátyás, Párkányi László, Kardos György, Varga Szilárd, Soós Tibor	A tiokarbamid organokatalizátor "öngyilkos" reakciója 23.
Héberger Károly	Mintázatfelismerési módszerek az orvosi diagnosztikában 25.
SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ	
Mayer István	Az atomok molekulabeli promóciós energiája 29.
<u>Rozgonyi Tamás</u> , Jesús González-Vázquez, Leticia González, Sarah Nichols, Thomas Weinacht	Hullámcsomag-dinamika vizsgálata intenzív lézerpulzusokkal gerjesztett dihalometán molekula esetén 31.
<u>Bálint Szabolcs</u> , Bakó Imre, Grósz Tamás, Megyes Tünde	Hidrogénkötéses hálók topológiája folyadékokban 33.
<u>Szigyártó Imola Csilla</u> , Szabó László, Simándi László	Metalloenzimek funkcionális modellezése mangán(II)komplexszel 35.

Stirling András	A Wacker-reakció elméleti vizsgálata	37.
<u>Mizsei Réka</u> , Varga Olívia, Miskolczi Zsombor, Megyesi Mónika, Biczók László, Kubinyi Miklós, Baranyai Péter, Vidóczy Tamás, Tárkányi Gábor	NMR-vizsgálatok fotoaktív vegyületek körében	39.
<u>Miskolczi Zsombor</u> , Megyesi Mónika, Biczók László, Mizsei Réka, Tárkányi Gábor	Szangvinarin alkaloid fotooxidációs és nukleofil addíciós folyamatainak gátlása kukurbit[7]uril-komplex képződéssel	41.

ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI SZEKCIÓ

<u>Dóbe Sándor</u> , Kovács Gergely, Nádasdi Rebeka, Zügner Gábor László, Farkas Mária, Szilágyi István, Demeter Attila, Satoshi Maeda, Keiji Morokuma	Az aceton és a 2-butanon fotobomlásának kinetikája és mechanizmusa	45.
<u>Farkas Mária</u> , Zügner Gábor László, Zsibrita Dóra, Dóbe Sándor	A γ -valerolakton és az OH-gyök gázfázisú elemi reakciójának kinetikája	47.
Horváth Klaudia, Böör Katalin, <u>Demeter Attila</u> , Molnár Laura, Soós Tibor, Lendvai György	A gyűrű-szubsztitúció hatása a benzofenon fotoredukciós folyamatainak kinetikájára	49.
<u>Illés Gergely</u> , Szanka István, Iván Béla	Poli(n-butyl-akrilát)-poli(etilén-glikol) amfil kotérhálók szintézise "click" kémiai kapcsolási reakcióval	51.
<u>Szabó Ákos</u> , Iván Béla	Poli[poli(etilén-oxid)-metakrilát] polimakromer alapú új típusú blokk-kopolimerek és kotérhálók	53.
<u>Domján Attila</u> , Mezey Péter, Varga Jenő	Nanofázis-szeparált kotérhálók fázishatárának vizsgálata szilárd fázisú NMR-módszerekkel	55.
<u>Kasza György</u> , Kali Gergely, Szesztay Andrásné, Iván Béla	Hiperelágazásos polisztirol szintézise karbokationos polimerizációt kísérő Friedel-Crafts lánckapcsolódással	57.
<u>Imre Balázs</u> , Móczó János, Pukánszky Béla	A politejsav fizikai öregedése	59.
<u>Hári József</u> , Dominkovics Zita, Elodie Naveau, Christine Jérôme, Renner Károly, Móczó János, Michaél Alexandre, Pukánszky Béla	A rétegszilikát felületmódosításának hatása a lokális deformációs folyamatokra PA6 nanokompozitokban	61.

NANOKÉMIAI ÉS KATALÍZISKUTATÁSI SZEKCIÓ

Felhősi Ilona, Rónaszegi Krisztián, Kék Ildikó, <u>Nyikos Lajos</u>	Szuperkondenzátorok szén nanocsövekből	65.
<u>Söptei Balázs</u> , Nagyné Naszályi Lívია	Karboxil-funkcionalizált szilika nanorészecskék előállítása és jellemzése	67.
<u>Firkala Tamás</u> , Mihály Judith, Tálás Emília	Nemesfém nanorészecskék alkalmazási lehetőségei	69.
<u>Szabó Tamás</u> , Telegdi Judit	Hatóanyagok mikrokapszulázása, öngyógyító és lassan kioldódó rendszerek	71.

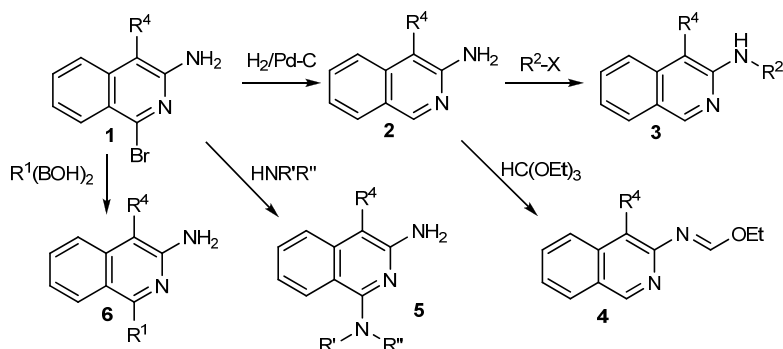
<u>Paszternák András</u> , Kék Ildikó, Keresztes Zsófia, Nyikos Lajos	Molekuláris mintázatok pásztázó alagútmikroszkópiai vizsgálata	73.
<u>Balázs Nándor</u> , Majzik Zsolt, Ludovic Robin, Mikhail Petukhov, Sylvie Bourgeois, Bruno Domenichini, Berkó András	Mo(CO) ₆ nanoléptékű bontása és vizsgálata TiO ₂ (110) felületen alagútáram mikroszkóppal	75.
<u>Mohos Miklós</u> , Keresztes Zsófia, Nyikos Lajos	Au-Si eutektikus felületi rendszerek alkalmazhatósága intracelluláris érzékelőkben	77.
<u>Németh Zoltán</u> , Klencsár Zoltán, Kuzmann Ernő, Vértés Attila	Elektromos fázisszétválás nagy mágneses ellenállású kobaltát perovszkitokban	79.
<u>Pászti Zoltán</u> , Hakkel Orsolya, Keszthelyi Tamás, Berkó András, Guczi László	Szén-monoxid kölcsönhatása ionbombázással módosított Au(111) felülettel	81.
<u>Farkas Arnold Péter</u> , Solymosi Frigyes	A szén-dioxid aktiválása káliummal adalékolt Au(111) egykristály felületen	83.
<u>Rosenbergerné Mihályi Magdolna</u> , Kollár Márton, Vesselina Mavrodinova, Lázár Károly, Valyon József	Mezopórusok kialakítása zeolitban, zeolit beépítése mezopórusos szilícium-dioxidba	85.
<u>Harnos Szabolcs</u> , Onyestyák György, Valyon József	Oktánsav szelektív hidrogénezése oktilalkohollá amorfizált zeolit hordozós Cu és CuIn katalizátorokon	87.

BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ

ÚJ IZOKINOLIN-SZÁRMAZÉKOK SZINTÉZISE PALLÁDIUM-KATALIZÁLT REAKCIÓKKAL

Balog József, Riedl Zsuzsanna, Biczók László, Hajós György

Fluoreszcens szerves molekulák fontos szerepet játszhatnak a biológiai diagnosztikai eljárásokban. Izokinolin-származékokkal végzett korábbi kutatásaink [1] folytatásaként ezért új fluoreszcens vegyületek feltárását terveztük. Korábbi tapasztalataink arra utalnak, hogy a 3-aminoizokinolin származékai között számos esetben már szabad szemmel is megfigyelhető fluoreszcencia.



A 4-es pozícióban szubsztituált (R⁴-t tartalmazó) 3-amino-1-brómizokinolinból (1) kiinduló szintéziseket két-két fő irányban hajtottuk végre. Katalitikus hidrogénezéssel a brómatomot hidrogénatomra cseréltük, az így nyert 3-amino-izokinolin származékokból (2) kétféle átalakítást végeztünk. Egyrészt trietil-formiáttal az aminocsoportot iminoéterre (4) alakítottuk, melynek etoxycsoportja nukleofil reagensekkel könnyen reakcióba lép, így nagyszámú új vegyület előállítását teszi lehetővé. Másrészt az aminocsoportot aromás halogenidekkel, az ún. Buchwald-Hartwig-kapcsolással szubsztituált amin származékokká (3) alakítottuk. A másik szintetikus út szintén a 3-amino-1-brómizokinolinból (1) indul ki. A brómatom cseréjével Buchwald-Hartwig-kapcsolással aminocsoportot (5), míg Suzuki-kapcsolással aromás szubsztituenseket (6, R¹=arilcsoport) építettünk be. A jelen előadás elsősorban a szintetikus munka részleteit tárgyalja, emellett néhány új vegyület fluoreszcenciás tulajdonságait is ismerteti.

A munka az OTKA 77784 sz. projekt támogatásával készült.

IRODALOMJEGYZÉK

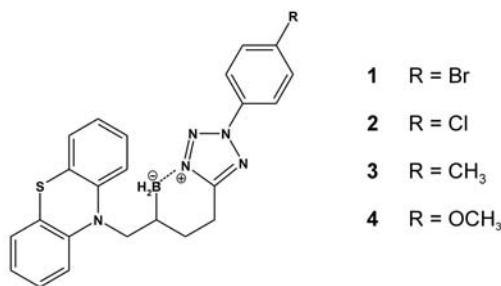
1. Filák L, Riedl Zs, Egyed O, Czugler M, Hoang CN, Schantl JC, Hajós Gy
A new synthesis of the linearly fused [1,2,4]triazolo[1,5-b]isoquinoline ring. Observation
of an unexpected Dimroth rearrangement
TETRAHEDRON, 64(6): 1101-1113 (2008)

ÚJ TETRAZOLO-AZABORININ SZÁRMAZÉKOK MULTINUKLEÁRIS OLDAT ÉS SZILÁRD FÁZISÚ NMR-VIZSGÁLATA

Egyed Orsolya, Király Péter, Takács Daniella, Nagy Ildikó, Bombicz Petra, Riedl Zsuzsanna,
Hajós György

A biológiailag aktív N-alkil-fenotiazinok előállítására irányuló törekvéseink során [1] egy új, tetrazolo-azaborinin gyűrűrendszert tartalmazó vegyületcsalád szerkezetvizsgálatára nyílt lehetőségünk. Az N-dienil-fenotiazinok borán-dimetilszulfidos redukciójában keletkező intermedier izolálását követően az új gyűrűrendszer kialakulását oldatban és szilárd fázisban egyaránt igazoltuk NMR, valamint egykristály röntgendiffrakciós vizsgálatokkal [2].

Az egykristály röntgendiffrakciós vizsgálat (1) hatta *intramolekuláris* B-N kötést tartalmazó gyűrű kialakulását mutatta. NMR-vizsgálataink céljai a következők voltak: az új gyűrűrendszer képződésének igazolása az egykristály röntgen-diffrakcióval nem vizsgált származékok (2-4) esetében; a tetrazolo-azaborinin gyűrűrendszer és a bór-nitrogén kötés jelenlétének bizonyítása oldatban is.



A kloroformos oldat ¹H NMR-spektrumában megjelenő diasztereotóp metilén-protonok multipletjeinek szerkezete, valamint a bórhoz kapcsolódó protonok homonukleáris *J*-csatolásai egyaránt gyűrűs szerkezetre utaltak. A tetrazolgyűrű egyik ¹⁵N kémiai eltolódásának markáns megváltozása és a bór kémiai eltolódása ($\delta_{B10} \approx -12$ ppm) szintén a B-N koordinációt támasztotta alá. A szilárd fázisú NMR-mérésekből (¹³C-CP/MAS, ¹¹B-MAS) meghatározott izotróp kémiai eltolódások és az oldatban mért NMR-adatok (δ_{C13} , δ_{B10}) közötti jó egyezésből arra következtettünk, hogy a vizsgált tetrazolo-azaborinin származékok (1-4) térszerkezete oldás hatására nem változott.

Megállapítottuk, hogy az oldat és szilárd fázisú NMR-spektrumok összevetése alkalmas kísérleti módszer az új gyűrűrendszer és a bór-nitrogén kötés jelenlétének igazolására [3].

IRODALOMJEGYZÉK

1. Takács D, Nagy I, Riedl Zs, Hajós Gy
Dienil-fenotiazinok redukciója – egy új borazingyűrű képződése
Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, (2008) (előadás)
2. Takács D, Király P, Nagy I, Bombicz P, Egyed O, Riedl Zs, Hajós Gy
Formation of a new ring system: Tetrazolo[5,1-f][1,2]azaborinin
JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 695: 2673-2678 (2010)
3. Egyed O, Király P, Takács D, Bombicz P, Riedl Zs, Hajós Gy
Multinuclear solution and solid-state NMR investigation of heterocycles incorporating a
B-N bond
Joint EUROMAR 2010 and 17th ISMAR Conference, Firenze, Olaszország (2010)
(poszter)

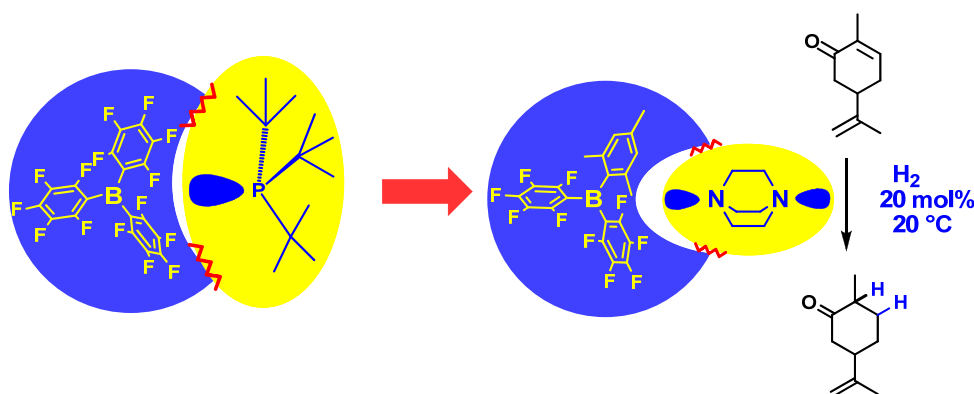
MÉRET-KIZÁRÁSOS ELV ALKALMAZÁSA A FRUSZTRÁLT LEWIS PÁROK KÉMIÁJÁBAN

Erős Gábor, Nagy Krisztina, Mehdi Hasan, Pápai Imre, Nagy Péter, Király Péter,
Tárkányi Gábor, Soós Tibor

A nemrégiben bevezetett “frusztrált Lewis pár” koncepció egy alapvető és újfajta lehetőséget nyújt a főcsoportbeli elemeken alapuló katalizátorok fejlesztésében. Ezeknél a sav-bázis pároknál a sztérikus zsúfoltság miatt nem jön létre a datív komplex, s ezáltal a Lewis-sav, illetve a Lewis-bázis aktiváló hatása egyszerre tud érvényesülni a katalitikus folyamatokban. Különösen jelentős az a felismerés, hogy a két reaktív centrum együttes hatásaként akár a hidrogén gáz is hasítható heterolitikusan. (Gregory C. Welch, Douglas W. Stephan, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1880-1881). Ezt a különleges tulajdonságot nemrégiben ki tudták használni alternatív, fémmentes hidrogénezési eljárásokban is.

A kezdeti katalitikus eljárások azonban csak jól megválasztott modellvegyületek körében működtek, “valódi” szerves molekulákat nem lehetett a módszerrel redukálni, elsősorban a frusztrált párok fokozott reaktivitásából eredő mellékreakciók miatt. Ezt elkerülendő, bevezettünk egy egyszerű elvet, a méret-kizárásos elvet, amelynek alkalmazásával jelentősen sikerült bővíteni ennek a fém-mentes katalitikus hidrogénezési módszernek az alkalmazhatósági körét. Így például α,β -telítetlen imineket és ketonokat kemoszelektíven tudtunk redukálni, s vizsgálatainkat sikerrel kiterjesztettük a kinolinok parciális redukciójára is.

Előadásomban az eddigi elért szintetikus eredményekről, valamint a mechanizmus vizsgálatáról szeretnék beszámolni.



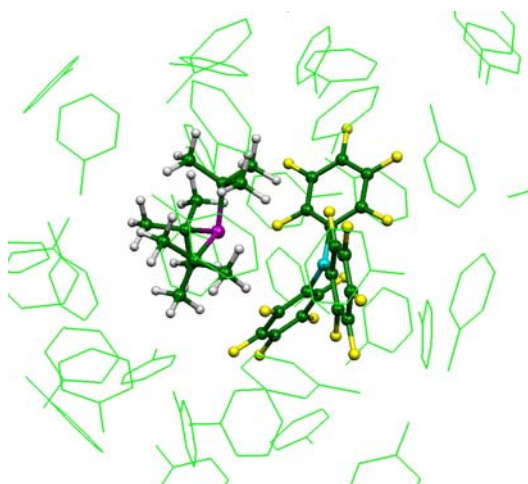
IRODALOMJEGYZÉK

1. Erős G, Mehdi H, Pápai I, Rokob TA, Király P, Tárkányi G, Soós T
Expanding the scope of metal-free catalytic hydrogenation through frustrated Lewis pair design
ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, 49: 6559-6563 (2010)

FRUSZTRÁLT KOMPLEXEK OLDATFÁZISBAN: ELMÉLETI TANULMÁNYOK

Bakó Imre, Stirling András, Bálint Szabolcs, Pápai Imre

Kutatócsoportunk nemrégén egy új mechanisztikus modellt javasolt a frusztrált Lewis sav-bázis párok (FLP) különleges reaktivitásának értelmezésére. A modell szerint a kis molekulák aktiválása másodlagos kötőerőkkel összetartott sav-bázis asszociátumok segítségével történik [1-3]. Ezek az ún. frusztrált komplexek lehetővé teszik, hogy a kis molekulák (pl. H_2) a Lewis-párok aktív centrumaival kooperatív módon lépjenek kölcsönhatásba. Jelen tanulmányunk e modell továbbfejlesztésére irányult, ugyanis a korábbi munkákban gáz fázisú vagy az oldószert implicit módon (polarizálható kontinuum közegként) figyelembe vevő modelleket alkalmaztak. Vizsgálataink során klasszikus molekuláris dinamikai (MD) szimulációkat végeztünk el a $P(tBu)_3/B(C_6F_5)_3$ rendszerre explicit módon kezelve az oldószer (toluol) molekulákat.



Mindenekelőtt egy új empirikus potenciálmodellt fejlesztettünk ki a foszfin és a borán molekulák közti kölcsönhatás leírására, ami a $B(C_6F_5)_3$ flexibilitását és a rövid B...P távolságoknál tapasztalt datív jellegű járulékot is magába foglalja. Az MD-szimulációk eredményei azt mutatják, hogy oldatfázisban a frusztrált komplexek meglehetősen hosszú ideig (100-200 ps) létezhetnek, aminek során a rendkívül gyorsan diffundáló H_2 -molekulák több alkalommal is elérhetik a frusztrált komplex reaktív tartományát. Számításaink szerint a sav-bázis pár az oldatban túlnyomórészt disszociált formában található, de a frusztrált komplexek előfordulási valószínűsége is számottevő.

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. Rokob TA, Hamza A, Stirling A, Pápai I
On the mechanism of B(C₆F₅)₃-catalyzed direct hydrogenation of imines: Inherent and thermally induced frustration
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 131(5): 2029-2036 (2009)
3. Rokob TA, Hamza A, Pápai I
Rationalizing the reactivity of frustrated Lewis pairs: Thermodynamics of H₂ activation and the role of acid-base properties
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 131(30): 10701-10710 (2009)

SZERVES NANOHORDOZÓK SEJTFUNKCIÓ ÉS TOXICITÁS VIZSGÁLATA TÚLÉLŐ AGYSZÖVETBEN

Nyitrai Gabriella, Kékesi Orsolya, Pál Ildikó, Keglevich Péter, Fügedi Péter, Simon Ágnes,
Fitos Ilona, Németh Krisztina, Kardos Julianna

A poliamidoamin (PAMAM) dendrimerek biológiai szempontból fontos tulajdonságai, hogy átjutnak a sejtmembránon és könnyen megkötnek különböző molekulákat (RNS, gyógyszermolekulák), így nanohordozóként alkalmazzák őket mind a génebérszetben, mind gyógyszerbejuttatási célokra. Vizsgálatainkban különböző felszíni csoportokat tartalmazó PAMAM dendrimerek hatását vizsgáltuk az idegrendszer sejtjeire. Nyomon követtük az idegsejtek aktivitását 15 perc dendrimer adagolás alatt és után, valamint vizsgáltuk az elpusztult sejtek számát 60 perc dendrimer adagolás után hippokampusz szeletekben.

A nem módosított, felszínén szabad aminocsoportokat tartalmazó, kationos 5. generációs PAMAM dendrimer irreverzibilisen csökkentette a sejtek ellenállását, a legtöbb sejtben azonnali depolarizációt és inaktivációt okozott, valamint megnövelte az agyszövetben elpusztult sejtek számát, tehát erősen toxikusnak bizonyult a vizsgált koncentrációtartományban (1-0.01mg/ml). A szabad aminocsoportok β -D-glükózzal történő konjugációja (kb. 10 és 30 % cukortartalom) a toxikus hatásokat csökkentette az alacsonyabb (0.1-0.01 mg/ml) koncentrációknál. A szabad karboxilcsoportokat tartalmazó, 4.5 generációjú anionos PAMAM dendrimer a sejtek aktivitását csak kismértékben befolyásolta, ennek ellenére növelte az elpusztult sejtek számát a szeletekben (1-0.01 mg/ml). A legalacsonyabb vizsgált koncentrációban (0.0001 mg/ml – 3.8, 2.6 nM) nem bizonyult toxikusnak sem az anionos dendrimer, sem a 30% cukortartalmú kationos dendrimer. A fentieket figyelembe véve a β -D-glükózzal konjugált, nagyobb cukortartalmú (30 %) kationos dendrimer bizonyult a legkevésbé káros hatásúnak a hippokampusz sejtjeire.

Vizsgálataink igazolták, hogy a felszíni csoportok jelentős szerepet játszanak a PAMAM dendrimerek idegi sejtekre kifejtett hatásaiban. Toxikus hatásaik sejtbe való bejutásukkal, membránfehérjékkel és magával a sejtmembránnal való kölcsönhatásukkal, és a mindezek következtében kialakuló, sejtpusztulást előidéző intracelluláris folyamatokkal magyarázhatók.

A vizsgálatokat a NANOSEN9 (TECH-09-A1-2009-0117) és a MTA KK Nanotransport projektek támogatták.

LINEÁRIS DOKKOLÓ MOTÍVUMOK SZEREPE AZ MAPK KASZKÁDBAN.

AZ NFAT4 SZABÁLYOZÁSA

Bárkai Tünde, Törő Imre*, Garai Ágnes*, Reményi Attila*

A sejtek a környezetükből érkező ingerek hatására olyan jelátviteli kaszkádokat aktiválnak, amelyek a sejtmagban zajló génexpressziót szabályozzák. Ma már köztudott, hogy a jelátviteli kaszkádok működése a résztvevő fehérjék kinázok révén történő foszforilációjával, illetve foszfatázok révén történő defoszforilációjával hatékonyan szabályozható. Az általunk részletesen vizsgált, ún. mitogén aktivált protein (MAP) kinázok szubsztrátjaikat csak lineáris peptid elemeken keresztül képesek nagy hatékonysággal felismerni és foszforilálni.

Kísérleteinkben arra voltunk kíváncsiak, hogy a T-sejtekben található és az interleukin gének expressziójának szabályozása révén az immunszuppresszió/aktiváció folyamatában résztvevő NFAT4 fehérjében megtalálható rövid, kb. 12 aminosav hosszúságú lineáris motívum milyen szerepet játszik ennek a transzkripciós faktornak a működésében.

Ismert, hogy a JNK MAP-kináz jelátviteli útvonal a Ca^{2+} -jelek hatására aktiválódó calcineurin-foszfatáz ellenében hat: míg a calcineurin aktivitás az NFAT4 fehérje sejtmagi lokalizációját - ezáltal az NFAT4 által közvetített génexpressziót - serkenti, a JNK útvonal aktivitása ezt a magi transzportfolyamatot gátolja. Az előadásban bemutatom, hogy az NFAT4-ben jelen levő dokkoló motívumnak kitüntetett szerepe van a JNK MAP-kináz útvonalon keresztül zajló NFAT4 aktivitás gátlásában.

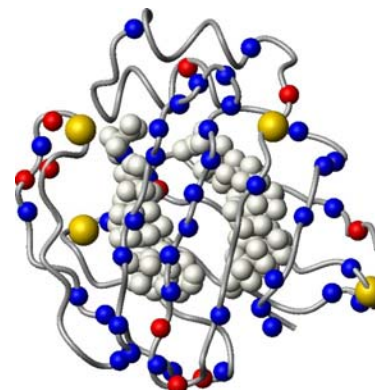
Vizsgálataink további részében kristályszerkezetek meghatározásával feltártuk, hogy az NFAT4 fehérje hogyan kötődik specifikus módon a JNK MAP-kinázokhoz, valamint egyensúlyi disszociációs állandók meghatározásával kvantitatíven jellemeztük ezt a fontos fehérje-peptid típusú jelátviteli kölcsönhatást. Reményeink szerint eredményeink kiinduló pontként szolgálhatnak a JNK MAP-kináz specifikus hatóanyagtervezési stratégiákhoz.

* ELTE Biokémiai Tanszék

MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK ÉS CSERÉLŐDÉSI FOLYAMATOK A HUMÁN EPESAV-KÖTŐ FEHÉRJÉBEN

Horváth Gergő, Tőke Orsolya

Az epesavak amfipatikus molekulák, amelyek koleszterinből szintetizálódnak a májban, majd a vékonybélbe jutva segítik a zsírsavak, a koleszterin, és a zsírban oldódó vitaminok felszívódását a szervezetben. Ezt követően visszajutnak a májba, és újra felhasználódnak. Az epesavak enterohepatikus (bél-máj) körforgásában fontos szerep jut a vékonybél távoli szakaszában termelődő epesav-kötő fehérjének (I-BABP: ileal bile acid binding protein). Az intracelluláris lipidszallító fehérjék családjába tartozó fehérjéről izotermális titrálós kalorimetriával (ITC) és NMR-spektroszkópiai vizsgálatokkal korábban kimutatták, hogy két kötőhellyel rendelkezik, amelyek között trihidroxiepesavak esetén erős, dihidroxiepesavak esetén mérsékelt pozitív kooperativitás működik [1]. Kinetikai vizsgálatok valószínűsítik, hogy a ligandumok kötődését egy lassú konformációs változás kíséri [2], ami valószínűsíthetően stabilizálja a fehérjét. Célkitűzésünk ezen konformációs változás szerkezeti és dinamikai aspektusainak feltárása NMR-spektroszkópiai és más biofizikai módszerek alkalmazásával.



1. ábra ^{15}N relaxációs NMR-mérésekkel meghatározott rendparaméter különbségek a komplexált fehérje szerkezetére vetítve (kék: $S^2_{holo} - S^2_{apo} > 0.03$, piros: $S^2_{holo} - S^2_{apo} < 0.03$). Az apo fehérjében detektált μs -ms fluktuációk pozícióját sárga gömbök jelzik.

Vizsgálataink első lépéseként bioszintetikus úton ^{13}C -, ^{15}N -jelzett I-BABP fehérjét állítottunk elő, majd $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ hármaszonancia NMR-mérésekkel asszignáltuk a fehérje főláncát. Ezt követően ^{15}N relaxációs NMR-vizsgálatok segítségével feltérképeztük a komplexálatlan (*apo*) és epesavval komplexált (*holo*) I-BABP fehérjében különböző időskálán zajló molekuláris mozgásokat. Eredményeink a komplexképződés hatására bekövetkező csökkent flexibilitásra utalnak a ps-ns időskálán a fehérje kötőüregét körülölelő béta-láncokban, valamint a portál régió közelében található helikális szegmensben (1. ábra). Ugyanezen vizsgálatok az *apo* fehérje négy egymástól távoli pontján lassú μs -ms fluktuációt jeleznek, amelyek a *holo* fehérjében nincs nyoma. A ^{15}N relaxációs kísérletekkel összhangban ^1H cserélődési NMR-mérések mérsékelt ms-s stabilitásnövekedést mutatnak a komplexált formában, amely elsősorban a fehérje 1-es kötőhelyét körülvevő régióra lokalizálódik. Vizsgálataink megerősítik a korábbi elképzelést, miszerint az epesavkötődést jellemző pozitív kooperativásban alloszterikus tényezők játszanak szerepet. Ennek molekuláris részleteit a továbbiakban irányított mutagenézis és biofizikai vizsgálatok (NMR, ITC) kombinációjával kívánjuk felderíteni.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Tőke O, Monsey JD, DeKoster GT, Tochtrop GP, Tang C, Cistola DP
Determinants of cooperativity and site selectivity in human ileal bile acid binding protein
BIOCHEMISTRY, 45: 727-737 (2006)
2. Tőke O, Monsey JD, Cistola DP
Kinetic mechanism of ligand binding in human ileal bile acid binding protein as
determined by stopped-flow fluorescence analysis
BIOCHEMISTRY, 46: 5427-5436 (2007)

POTENCIÁLIS ANTITUBERKULOTIKUM ÉS LIPID MONORÉTEGEK KÖLCSÖNHATÁSÁNAK VIZSGÁLATA ÖSSZEGFREKVENCIA-KELTÉSI SPEKTROSKÓPIÁVAL

Keszthelyi Tamás, Kiss Éva*, Hill Katalin*, Péntes Csanád*, Schnöller Donát*, Bősze Szilvia[#], Horváti Kata[#], Hudecz Ferenc*[#]

A *Mycobacterium tuberculosis* okozta tuberkulózis napjainkban is a világ egyik legtöbb halálesetéhez vezető bakteriális fertőző betegsége. A tuberkulózis kezelésének egyik leghatásosabb szintetikus gyógyszere az izoniazid (INH). Kívánatos volna azonban a gyógyszer hatékonyságát célzott sejtbejuttatással tovább növelni. Ígéretes kutatások folynak ebben az irányban peptid alapú hordozóhoz való konjugálás alkalmazásával.

Egy hatékony gyógyszerhordozók kifejlesztését célzó konzorcium tagjaként, munkánk az INH peptidkonjugátumai sejtpenetrációs képességének jellemzésére irányul. Jelen munkánkban az INH ⁹¹SEFAYGSFVRTVSLPV¹⁰⁶ peptiddel alkotott konjugátumát vizsgáltuk. Kimutattuk, hogy a konjugáció nagymértékben megnöveli az INH membránaffinitását [1]. Az említett peptid a *Mycobacterium tuberculosis* immundomináns 16 kDa-os fehérjéjének funkcionális T-sejt epitópja. Az INH-peptidkonjugátum hatásosnak bizonyult a *M. tuberculosis* ellen, az *in vitro* meghatározott minimális inhibíciós koncentráció megegyezik a szabad gyógyszermolekuláéval [2].

Mivel a gyógyszermolekuláknak a célsejtbe jutásuk során számos membránon kell keresztülhatolniuk, fontos megismernünk egy adott gyógyszer és a membránok között kialakuló kölcsönhatásokat. A foszfolipidekből felépülő Langmuir–monorétegek egyszerűsített, ám nagyon hasznos membránmodellek. Vizsgálatunkkal információt szerezhetünk az adott gyógyszernek a lipid film szerkezetére, stabilitására és átjárhatóságára gyakorolt hatásáról. Ezáltal lehetővé válik, hogy meghatározzuk a gyógyszermolekulák membránaffinitását, és becslést adhassunk sejtpenetrációs képességükre.

Az itt bemutatni kívánt kísérletek során az INH és az INH-peptid konjugátum foszfolipid monorétegekkel való kölcsönhatását a felület-oldalnyomás izotermák mérésével és összegfrekvencia-keltési rezgési spektroszkópiával vizsgáltuk. A szilárd hordozóra felvitt rétegek szerkezetét atomerő mikroszkópiával térképeztük fel. Megállapítottuk, hogy a peptidkonjugáció jelentősen megnövelte az izoniazid sejtpenetrációs képességét.

*ELTE Kémiai Intézet

[#]ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport

IRODALOMJEGYZÉK

1. Hill K, Péntes CsB, Schnöller D, Horváti K, Bősze Sz, Hudecz F, Keszthelyi T, Kiss É
Characterisation of the membrane affinity of an isoniazide peptide conjugate by
tensiometry, atomic force microscopy and sum-frequency vibrational spectroscopy, using
a phospholipid Langmuir monolayer model
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 12: 11498-11506 (2010)
2. Horváti K, Mező G, Szabó N, Hudecz F, Bősze Sz
Peptide conjugates of therapeutically used antitubercular isoniazid - design, synthesis and
antimycobacterial effect.
JOURNAL OF PEPTIDE SCIENCE, 15: 385-391 (2009)

ACILAMINOACIL-PEPTIDÁZ KRISTÁLYSZERKEZETEK SZEREPE A FUNKCIÓ MEGISMERÉSÉBEN

Palló Anna, Harmat Veronika*, Domokos Klarissza**, Kiss András László**, Karancsiné
Menyhárd Dóra*, Szeltner Zoltán**, Náray-Szabó Gábor*, Polgár László**

Az acilaminoacil-peptidáz (AAP) egy szerin-proteáz, amely N-terminálisán acilált oligopeptidekről hasítja le az acilált aminosavat, ezáltal felszabadítja az N-terminálist a további emésztőenzimek számára. Az AAP csak rövid, harmadlagos szerkezettel nem rendelkező peptideket bont; a szelektivitás kulcsa a monomer béta-proller doménje, mely gátolja a nagyobb peptidek hozzáférését a hidroláz doménon található a kötőhelyhez (Fülöp et al., Cell, 1998, 94, 161-170). A sztérikus gátlás mechanizmusának és az aktív hely konformációváltozásainak megismerésére krisztallográfiai vizsgálatokat végeztünk natív és mutáns AAP fehérjéken.

Az általunk vizsgált natív fehérje kristálya az aszimmetrikus egységében olyan dimer fehérjét tartalmaz, amelynek két alegységében a domének szöge egymástól eltér. A „zárt” állapotú fehérjében a domének egymásra csukódtak, és a katalitikus triád az aktív konformációt veszi fel. A dimer másik fele „nyitott” állapotú, a domének eltávolodása következtében a sztérikus gátlás megszűnik, ugyanakkor a katalitikus triád tagjainak egymástól való eltávolodása miatt a fehérje inaktív. A szerkezetben megfigyelhető hidrogén-kötési hálózat magyarázatot kínál a domének szöge és az aktív hely konformációja közti összefüggésre [1].

A konzervált, kötőhelytől távol eső His367 aktív helyet stabilizáló szerepének megértéséhez nyújtott segítséget a His367Ala mutáns kristályszerkezete. A natív fehérjében a hisztidin oldallánc hidrogénkötést képez a Ser400 hidroxilcsoportjával, és az oxianion zseb kialakításában szerepet játszó Gly369 karbonilcsoportjával. Az alaninra való mutáció következtében a hidrogénkötések nem jönnek létre, így az oxianion zseb konformációja sérül [2].

Az előadásban áttekintést adunk a már megkezdett fehérje krisztallográfiai elővizsgálatokról: lizozim és nehéz-atom származékok kristályosításáról, a fehérje mérésének, származék képzésének és a szerkezet meghatározásának többféle módszeréről és azok összehasonlításáról.

*ELTE Szerkezeti Kémia és Biológia Laboratórium

** MTA SzBK

IRODALOMJEGYZÉK

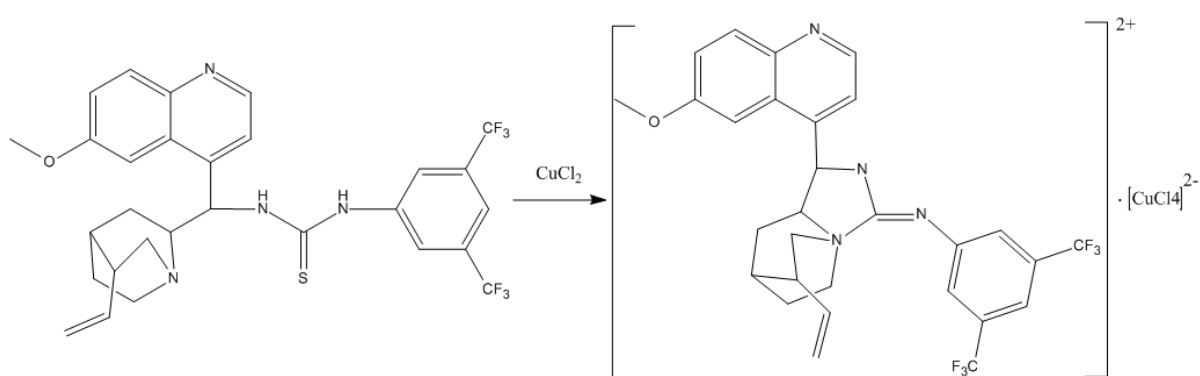
1. Harmat V, Domokos K, Menyhárd KD, Palló A, Szeltner Z, Szamosi I, Beke-Somfai T, Náray-Szabó G, Polgár L
Structure and catalysis of acylaminoacyl peptidase: Closed and open subunit of a dimer oligopeptidase
THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY (nyomdában)
2. Kiss AL, Palló A, Náray-Szabó G, Harmat V, Polgár L
Structural and kinetic contributions of the oxyanion binding site to the catalytic activity of acylaminoacyl peptidase
JOURNAL OF STRUCTURAL BIOLOGY, 162(2): 312-323 (2008)

TIOKARBAMID ORGANOKATALIZÁTOR “ÖNGYILKOS” REAKCIÓJA

Holczbauer Tamás, Czugler Mátyás, Párkányi László,

Kardos György, Varga Szilárd, Soós Tibor

A 9-*epi*-kinidin katalizátormolekula [1] megismeréséhez, illetve reakciómechanizmusának megértéséhez eddig használt oldószerek és/vagy reakciópartnerek helyett a tiokarbamid aktív centrumú katalizátorvegyületek “méreganyagának” tartott réztartalmú vegyületek kristályosításával foglalkoztunk. Elsőként réz(II)-klorid és a réz(II)-acetát sókat használtunk. Réz(II)-kloriddal folytatott kísérletünkben apró, sárgás-zöld kristályok spontán képződését tapasztaltuk. Kristályszerkezetük meghatározása a katalizátor “öngyilkosság”-szerű átalakulását tárta fel (1. ábra). A kiinduló katalizátormolekula tiokarbamidcsoportjából kénatom szakad le, a kialakuló $R_1-N=C^{2+}=N-R_2$ szénatomja pedig a kinuklidin N-atomjára kötődve új királis centrumot és új öttagú heterociklust alkot. A kristály aszimmetrikus egységében a kétszeres pozitív töltésű kationnal egy tetraklorokuprát anion van.



1. ábra. A katalizátormolekula – réz(II)klorid reakció kristályos terméke

Más *d*-elemekkel eddig nem kaptunk kristályos anyagot, de vashalogenid beépülését sikerült kimutatnunk.

A tiokarbamidcsoportot szintén tartalmazó Takemoto-katalizátor (T. Okino, Y. Hoashi, Y. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12672-12673) esetében réz(II)-kloriddal valószínűleg eltérő reakció zajlik. Az oldatból elsőre kapott szintelen kristályok szerkezetvizsgálata a kén egyik ismert polimorfjának (monoklin S₈) keletkezését bizonyította.

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)

MINTÁZATFELISMERÉSI MÓDSZEREK AZ ORVOSI DIAGNOSZTIKÁBAN

Héberger Károly

Ma már a modern kemometriai, (kemoinformatikai, bioinformatikai, többváltozós statisztikai) módszerek olyan hathatós segítséget nyújtanak az orvosi diagnosztikában, ami néhány évtizeddel ezelőtt még teljességgel elképzelhetetlen volt. A fejlett analitikai módszerek (folytonos NMR, kapcsolt technikák: GC-MS, LC-MS, stb.) csak úgy ontják a többváltozós adatokat. Csak a számítógépes lehetőségek kihasználása révén vagyunk képesek a nagy mennyiségű digitális adat feldolgozására. Új elképzelés, de empirikusan bevált, hogy a vérben és az egyéb testnedvekben előforduló több ezer metabolit egyedi meghatározása nem szükséges, ez helyettesíthető a sokváltozós statisztikai módszerek alkalmazásával (metabolomika).

Az előadásban a kemometriai módszerek néhány sikeres alkalmazásáról számolok be:

- A kilélegzett levegő kondenzátumának NMR-elemzése lehetővé tette, hogy megfelelő statisztikai technikával (parciális legkisebb négyzetek módszerével végzett diszkriminancia analízis: PLS-DA) az egészséges, és a beteg (allergiás, asztmás) gyerekek elkülöníthetők legyenek.
- Vérminták NMR-elemzése olyan információt szolgáltat, mely a szívbetegék rizikócsoportba sorolását egy egyszerű mintázatfelismerési módszerrel (főkomponens-analízis) lehetővé teszi.
- Sok ezer NMR-spektrum szimulálásával és a spektrumok parciális legkisebb négyzetek módszerével történő illesztésével sikerült bizonyítani, hogy az egyes lipoprotein frakciók meghatározási hibája a frakciók jellegétől is függ, azaz egyes koleszterin frakciók orvosi diagnosztikai célokra nem alkalmasak.
- Glikoproteinek emberi vérből való elkülönítése, és tömegspektrometriás elemzése után az egészséges és rákos betegek 100 %-osan elkülöníthetők lineáris diszkriminancia elemzés segítségével, sőt még jelzést is kapunk a rákbetegség fajtájára vonatkozóan is.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Hájek M, Guillou C, Rezzi S, Reniero F, Héberger K
Biochemical Profiling by ¹H NMR. Introductory Review (Scientific Background and Future Perspective for Biomonitoring and Exposure Studies in the EU) EUR 21483/EN European Commission, Italy, 2004
2. Carraro S, Rezzi S, Reniero F, Héberger K, Giardano G, Zanconato S, Guillou C, Baraldi E
Metabolomics applied to exhaled breath condensate in childhood asthma
AMERICAN JOURNAL OF RESPIRATORY AND CRITICAL CARE MEDICINE, 175(10): 986-990 (2007)
3. Ala-Korpela M, Lankinen N, Salminen A, Suna T, Soininen P, Laatikainen R, Ingman P, Jauhiainen M, Taskinen MR, Héberger K, Kaski K
The inherent accuracy of H-1 NMR spectroscopy to quantify plasma lipoproteins is subclass dependent
ATHEROSCLEROSIS, 190(2): 352-358 (2007)
4. Imre T, Kremmer T, Héberger K, Molnár-Szöllősi É, Ludányi K, Pócsfalvi G, Malorni A, Drahos L, Vékey K
Mass spectrometric and linear discriminant analysis of N-glycans of human serum alpha-1-acid glycoprotein in cancer patients and healthy individuals
JOURNAL OF PROTEOMICS, 71(2): 186-197 (2008)

SZERKEZETI KÉMIAI SEKCIÓ

AZ ATOMOK MOLEKULABELI PROMÓCIÓS ENERGIÁJA

Mayer István

Közismert, hogy a molekulaképződés során az atomok alapállapotukból egy magasabb energiájú, promóciós állapotba kerülnek. Ez az atompályák deformációját és esetleg a betöltési séma megváltozását is jelenti – pl. a szabad szénatom elektronkonfigurációja a kétértékű szénnek megfelelő $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, míg a négyértékű szénatomé $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$. Érdekes módon azonban nincs bevett módszer a promóciós energia számítására.

Az általunk korábban bevezetett effektív minimális bázis fogalmát felhasználva megfelelő definíciót javasoltunk egy atom molekulabeli promóciós energiájának meghatározására. Ennek lényege az, hogy a molekula hullámfüggvényéből kiindulva meghatározzuk az adott atom effektív minimális bázisát az adott molekulában, és ennek segítségével konstruálunk egy olyan egydetermináns atomi hullámfüggvényt, amelyben az effektív bázis pályái értelemszerűen kétszer, ill. egyszer vannak betöltve. (Az egyszeresen betöltött pályákon lévő elektronok spinje azonos irányítású a Hund-szabállyal összhangban.) A promóciós energiát megkapjuk, ha az így konstruált hullámfüggvény energiájából levonjuk a szabad atom ROHF-szinten számolt energiáját. Az első számítások szerint az így kapott promóciós energiák számottevőek lehetnek, és igen jellemzőek a szóban forgó atom kémiai természetére.

*Promóciós energiák az etanol molekulában 6-31G** és cc-pVTZ bázissal számolva*

Atom	Promóciós energia (kcal/mol)	
	6-31G**	cc-pVTZ
C (CH ₃)	97.17	89.43
C (COH)	123.54	117.21
O	136.06	154.13
H (CH ₃)	12.88	13.85
	(2x) 14.61	15.67
H (CH ₂)	10.83	10.60
H (OH)	47.72	32.78

IRODALOMJEGYZÉK

1. Mayer I
On the promotion energy of an atom in a molecule
CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 498(4-6): 366-369 (2010)

HULLÁMCSOMAG-DINAMIKA VIZSGÁLATA INTENZÍV LÉZER-IMPULZUSOKKAL GERJESZTETT DIHALOMETÁN MOLEKULA ESETÉN

Rozgonyi Tamás, Jesús González-Vázquez*, Leticia González**,
Sarah Nichols***, Thomas Weinacht***

A halometán molekulák napjainkban is a femtoszekundumos kémia kedvelt prototípusmolekulái. Ezek között is talán a legtöbbet vizsgált vegyület a CH_2BrI . Egy ezen a molekulán végzett kísérlet során, egy ionizáló pumpaimpulzust, az ion disszociációját okozó próbaimpulzus követett [1]. A jelen elméleti munka célja a kísérletben rögzített pumpapróbajelben mutatkozó dinamikus rezonanciák értelmezése volt.

A dinamika vizsgálatára két modellt alkalmaztunk: először egy egyszerűbb, három elektronállapotot figyelembe vevő [1], majd egy pontosabb, az ion mind az öt alacsonyán fekvő elektronállapotát figyelembe vevő modellt [2]. Az előbbiben DFT- és TDDFT-eljárásokkal számolt potenciális energiagörbéket használtunk, és elhanyagoltuk a spin-pálya csatolást, valamint az ion alapállapotához elektronikusan gyengén csatolt A'' szimmetriájú elektronállapotokat. A második modellben az ionnak mind az A' , mind az A'' állapotait figyelembe vettük. Az ezekhez tartozó potenciális-energia-görbéket, spin-pálya csatolást és az átmeneti dipólmomentumokat a multikonfigurációs CASSCF-eljárással számoltuk. Mivel a kísérleti pumpapróbajelben megfigyelt modulációk frekvenciái a $[\text{CH}_2\text{BrI}^+]$ -ion I-C-Br hajlításhoz tartozó rezgési frekvenciával, illetve ennek másodharmónikusával egyeztek meg, a kvantumdinamikai szimulációkat az e rezgéshez tartozó normálkoordináta mentén egy dimenzióban végeztük. A multifotonos ionizációt rezonáns egyfotonos gerjesztéssel közelítettük. A kísérleti eredményekkel való pontosabb egyezés végett, figyelembe vettük a molekulák random orientációját a lézertérhez képest és a lézernyaláb intenzitáseloszlását.

Míg a disszociáció intenzitásfüggését magyarázó folyamatot lényegében az egyszerűbb modell is jól leírta, a két modell eredményeinek összevetéséből a spin-pálya csatolás szerepe is megmutatkozott. Eredményeink rávilágítottak arra, hogy bár az ultrarövid lézerimpulzusokat használó intuitív kvantumszabályzós kísérletekben a hullámcsomag pozíciója és alakja a meghatározó a kontroll impulzussal való kölcsönhatás során, kellően intenzív próbaimpulzus esetén a szabályzás a hullámcsomag momentumától is függ.

*Universidad Complutense de Madrid, Department of Physical Chemistry, Madrid, Spain

**Friedrich-Schiller Universität Jena, Institut für Physikalische Chemie, Germany

***Stony Brook University, Department of Physics, New York, USA

IRODALOMJEGYZÉK

1. Nichols SR, Weinacht TC, Rozgonyi T, Pearson BJ
Strong-field phase-dependent molecular dissociation
PHYSICAL REVIEW A, 79(4): 043407 (2009)
2. González-Vázquez J, González L, Nichols SR, Weinacht TC, Rozgonyi T
Exploring wavepacket dynamics behind strong-field momentum-dependent
photodissociation in CH_2BrI^+
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 12: 14203-14216 (2010)

HIDROGÉNKÖTÉSES HÁLÓK TOPOLOGÁJA FOLYADÉKOKBAN

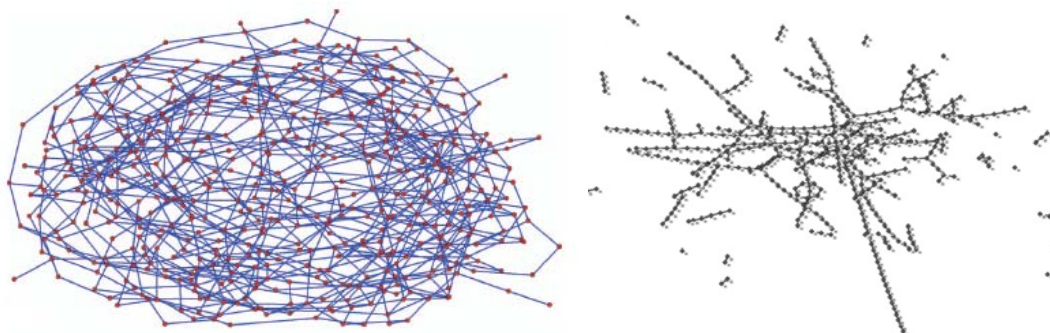
Bálint Szabolcs, Bakó Imre, Grósz Tamás, Megyes Tünde

A hidrogénkötés meghatározó szerepet játszik a molekuláris folyadékok fizikai tulajdonságainak kialakulásában. Az ilyen folyadékok közül leginkább a víz szerkezetét tanulmányozták széleskörűen. A vízmolekulák folyadékfázisban egy véletlenszerű, háromdimenziós H-kötéses hálót alkotnak oly módon, hogy az egyes vízmolekulákhoz tetraédres elrendezésben kapcsolódnak H-kötéssel az őket körülvevő molekulák.

Egy másik, szintén részletesebben tanulmányozott H-kötéses folyadék a metanol. A tiszta metanol szerkezetére jellemző, hogy benne a H-kötéssel kapcsolódó molekulák rövid, elágazó láncokat alkotnak.

Vizsgálataink során (víz, metanol, formamid és elegyeik) arra a kérdésre próbáltunk választ keresni, hogy a már ismert szerkezetek mélyebb megértésére, a hálózatok topológiájának analízisére – így például a számítógépes hálózatok redundanciájának vizsgálatára – a gyakorlatban elterjedt matematikai módszer segítségével vizsgálva a különböző folyadékok H-kötéses szerkezetét, milyen ismétlődő szerkezeti elemeket találhatunk a tiszta folyadékokban és ezek elegyeiben.

Az 1. ábrán a tiszta víz (kék) és a tiszta metanol (fekete), míg a 2. ábrán ezek 1:1 arányú elegyének H-kötéses hálójának topológiája látható.



1. ábra. A tiszta víz (kék) és a tiszta metanol (fekete) H-kötéses hálójának grafikus megjelenítése.



2. ábra. Víz-metanol elegy ($x = 0.5$) H-kötéses hálójának szerkezete.

A folyadékelegyek H-kötéses hálójának vizsgálata során megmutattuk, hogy víz-metanol elegyben mikroheterogenitások találhatóak. Formamid-víz elegyekben ezzel szemben mikroszkópikus szinten homogén szerkezetek figyelhetők meg.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Bakó I, Megyes T, Bálint Sz, Grósz T, Chihaiia V
Water-methanol mixtures: topology of hydrogen bonded network
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 10 (32): 5004-5011 (2008)
2. Bakó I, Megyes T, Bálint Sz, Chihaiia V, Bellissent-Funel M-C, Krienke H, Kopf A, Suh S-H
Hydrogen bonded network properties in liquid formamide
THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 132,014506 (2010)

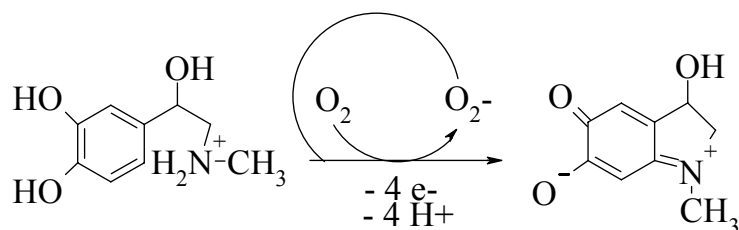
METALLOENZIMEK FUNKCIONÁLIS MODELLEZÉSE

MANGÁN(II)KOMPLEXSZEL

Szigyártó Imola Csilla, Szabó László, Simándi László

Az oxidáz típusú metalloenzimek a szervezetben lejátszódó oxidációhoz dioxigént használnak. A pirokatechin oxidáz réztartalmú enzim, amely az *o*-difenol származékok oxidációját katalizálja *o*-kinon származékká. Az enzim funkcionális modellezését kobalt(II)-, vas(II)glioximáto, valamint mangán(II)dioximáto komplexek metanolos oldatában korábban már részletesen vizsgáltuk. Modellvegyületként a 3,5-di-*terc*-butil-pirokatechint alkalmaztuk.

Vizsgálatainkat kiterjesztettük egy catecholamin származékra, mint szubsztrátumra. Az irodalomból ismert az adrenalin autooxidációs reakciója lúgos pH-n, melynek során adrenokróm keletkezik (1. ábra).



1. ábra. Az adrenalin autooxidációja

Célunk: a dioximáto-mangán(II)komplex hatásmechanizmusának felderítése az adrenalin oxidációjában. A reakció nyomon követésére és a kinetikai paraméterek meghatározására UV-Vis spektroszkópiát alkalmaztunk. A részletes kinetikai méréseket vizes közegben végeztük, közelítve az élő szervezetekben lejátszódó folyamatokat. Követtük az adrenokróm-képződés kezdeti sebességének változását, a kiindulási katalizátor és a szubsztrátum koncentrációjának függvényében.

A munka az OTKA K60241 sz. projekt anyagi támogatásával készült.

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)

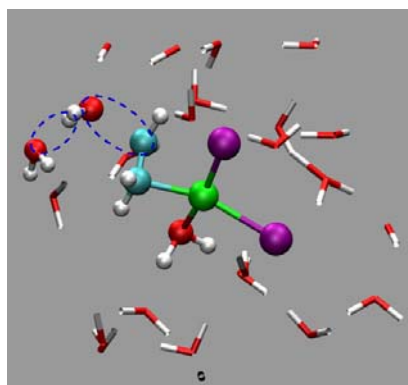
A WACKER-REAKCIÓ ELMÉLETI VIZSGÁLATA

Stirling András

A Wacker-eljárás során olefint oxidálunk Pd(II) katalizátor segítségével. A reakció mechanizmusát még nem sikerült egyértelműen tisztázni: a sebesség meghatározónak tekintett vízaddíciós lépésre mind intra-, mind pedig intermolekuláris mechanizmust is javasoltak. Kvantumkémiai molekuladinamikai számításokat végeztünk mind a két mechanizmusra. Az atomi mozgásokat a metadinamikai módszerrel szerveztük a reakciók irányába. Igyekeztünk minél valóságosabb modelleket alkalmazni: nagyszámú vízmolekulával hidratált $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, illetve $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ komplexet használtunk, periodikus határfeltételek mellett. A reakciómechanizmusokat 300 K-en vizsgáltuk.

Főbb eredményeink a következők:

- a reakció lezajlása előtt a Pd(II)-ion ligandumjai kicserélődhetnek, ami fontos mind kémiai, mind pedig metodológiai szempontból;
- a mechanizmusban jelentős szerepet játszik az olefin ligandum transz-hatása;
- szimulációink alapján a vízaddíció intermolekuláris (külső-szférás) mechanizmus szerint játszódik le, míg az intramolekuláris mechanizmusnak sokkal nagyobb reakciógáton kellene átjutnia. Ennek lehetséges okára is kitér az előadás.



Egy önkényesen kiválasztott konfiguráció az átmeneti állapot környékén.
Kék ellipszis jelzi a kötés kialakulását.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Comas-Vives A, Stirling A, Lledos A, Ujaque G
The Wacker process: Inner- or outer-sphere nucleophilic addition? New insights from ab initio molecular dynamics
CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 16(29): 8738-8747 (2010)

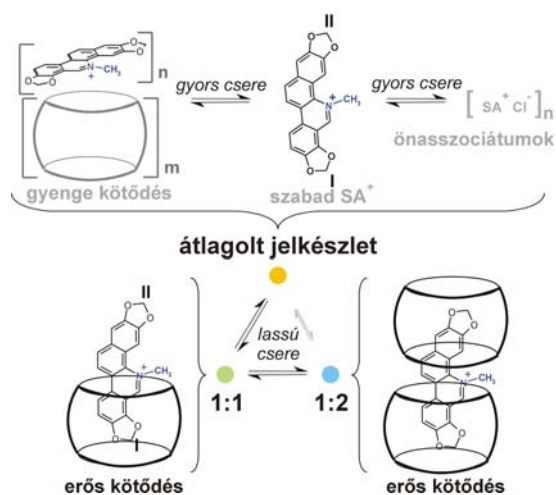
NMR-VIZSGÁLATOK FOTOAKTÍV VEGYÜLETEK KÖRÉBEN

Mizsei Réka, Varga Olívia, Miskolczy Zsombor, Megyesi Mónika, Biczók László,

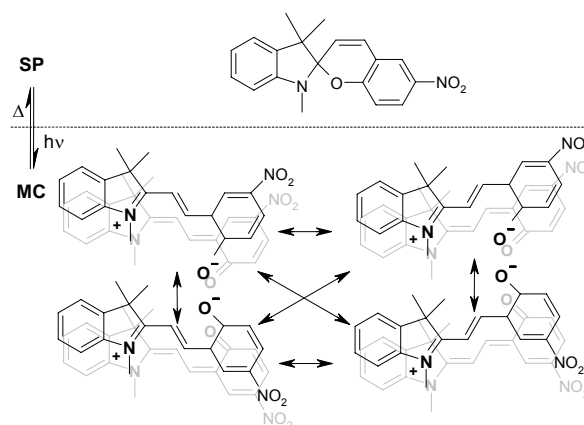
Kubinyi Miklós, Baranyai Péter, Vidóczy Tamás, Tárkányi Gábor

Munkánk két vegyület, a szangvinarin-klorid (SA^+Cl^-) és a 1',3'-dihidro-1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[2H-1-benzopirán-2,2'-(2H)-indol] (6-nitro-BIPS) fotokémiai viselkedésének feltárására irányult, azok szerkezeti sajátosságain keresztül. A szangvinarin zárványkomplex képződését kukurbit[7]urillal (CB7) tanulmányoztuk. A fotokromizmust mutató 6-nitro-BIPS esetén értelmeztük a zárt spiropirán (SP) formából kialakuló, színes, nyitott merocianin (MC) forma spektroszkópiáját.

A zárványkomplex-képződés vizsgálatát az SA^+ és a CB7 rossz oldhatósága, továbbá elegyeik ^1H NMR-spektrumainak szélesedése nehezítette. A hőmérséklet és a komponensek arányának változtatásával három jelkészletet azonosítottunk a SA^+ vendégmolekulára nézve a lassú csere tartományában. Ezekből kettőt 1:1, valamint 1:2 ($\text{SA}^+:\text{CB7}$) zárványkomplexek jelenlétével magyaráztunk, amit titrálással és kétdimenziós NMR-mérésekkel támasztottunk alá. Az SA^+ harmadik jelkészlete több, gyorsan cserélődő állapot egyensúlyára utal, amiben nem-specifikus asszociációs folyamatok játszzák a fő szerepet (1. ábra).



1. ábra.
 $\text{SA}^+:\text{CB7}$ kölcsönható rendszer



2. ábra.
Változások a 6-nitro-BIPS oldatban

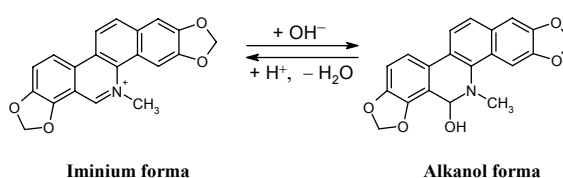
Egy másik, a merocianinok (MC) szerkezetvizsgálatához kapcsolódó munkánkban, a 2. ábrán látható egyensúlyok érzékenységét vizsgáltuk fény, oldószerváltás és ionok (esetünkben Mg^{2+}) hatására. A színes MC-állapotot több konformer egyensúlya írja le, de az egyes konformerekben belül is további ikerionos és kinoidális határszerkezetek megjelenésével

kell számolnunk. A komplex izomériaviszonyok vizsgálatára a következő mérési stratégiát választottuk: a) szilárd fázisú ^{13}C -és ^{15}N -CPMAS NMR-mérésekkel jellemeztük a por alakban stabilis MC-formákat; b) oldószerfüggő ^1H -NMR mérésekkel követtük az oldás hatására bekövetkező szerkezetváltozásokat az MC-SP átalakulás esetében; c) stabilizáltuk és vizsgáltuk az MC-formákat $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -tal NMR-mérésekre alkalmas (1-10mM) koncentrációtartományban.

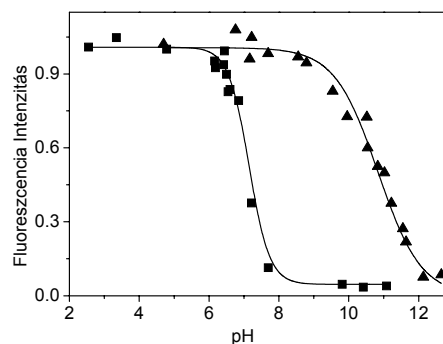
SZANGVINARIN ALKALOID FOTOOXIDÁCIÓS ÉS NUKLEOFIL ADDÍCIÓS FOLYAMATAINAK GÁTLÁSA KUKURBIT[7]URIL KOMPLEX KÉPZŐDÉSSEL

MiskolcZY Zsombor, Megyesi Mónika, Mizsei Réka, Tárkányi Gábor, Biczók László

A szangvinarin az egyik legfontosabb benzofenantridin alkaloid, mert széleskörű biológiai aktivitással rendelkezik. Fiziológias pH-n a szangvinarin iminium, illetve a semleges alkanol formája is jelen van. Ismert, hogy a pozitív töltésű iminium forma sokkal nagyobb biológiai aktivitással rendelkezik, mint a semleges vegyület. Ez utóbbi fény hatására oxigén jelenlétében egy biológiailag inaktív vegyületté, az oxiszigvinarinná alakul át. Ezért a szangvinarin gyógyászatban történő alkalmazása előtt célszerű kifejleszteni egy olyan eljárást, amivel gátolható az alkanol forma keletkezése.



Az alkaloid gyógyászati alkalmazását akadályozza a rossz vízoldékonyság is. Üreges makrociklusos vegyületek szupramolekuláris komplexképzése alkalmazható hidrofób vegyületek oldékonyságának növelésére [1-2]. Mivel a makrociklus védőburokként veszi körül a gyógyszer-hatóanyagot, így gátolja bomlását, csökkenti toxicitását, illetve elnyújtott hatóanyag-kibocsátást tesz lehetővé.



A szangvinarin 600 nm-en mért fluoreszcencia-intenzitás változása a pH függvényében, CB7 nélkül (■) és 650 μM CB7 jelenlétében (▲).

Munkánk fő célja, hogy feltárjuk a kukurbit[7]uril (CB7) és szangvinarin közötti komplexképződés hatását az alkaloid fluoreszcenciás sajátosságaira, fotostabilitására és bázicitására.

Kimutattuk, hogy a szangvinarin iminium formája nemcsak 1:1, hanem 1:2 sztöchiometriájú komplexet is képez CB7-tel. Az iminium forma komplexképződésének egyensúlyi állandója négy nagyságrenddel nagyobbak bizonyult, mint az alkanol formáé, ami lehetővé teszi a biológiailag aktív forma szelektív kötődését. Kimutattuk, hogy a CB7 megvédi az iminium formát az [OH⁻]-ionnal szemben. Megállapítottuk, hogy az alkanol forma fotostabilitása nő kukurbit[7]urilba ékelődés hatására [3].

IRODALOMJEGYZÉK

1. Megyesi M, Biczók L
Considerable change of fluorescent properties upon multiple binding of coralyne to 4-sulfonatocalixarenes
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 114: 2814–2819 (2010)
2. Wintgens V, Biczók L, Miskolczy Z
Thermodynamics of inclusion complex formation between 1-alkyl-3-methyl imidazolium ionic liquids and cucurbit[7]uril
SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY, 22: 612–618 (2010)
3. Miskolczy Z, Megyesi M, Tárkányi G, Mizsei R, Biczók L
Inclusion complex formation of sanguinarine alkaloid with cucurbit[7]uril: Inhibition of nucleophilic attack and photooxidation
ORGANIC AND BIOMOLECULAR CHEMISTRY (közlésre elfogadva)

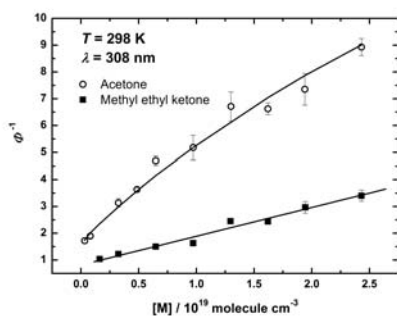
**ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI
SZEKCIÓ**

AZ ACETON ÉS 2-BUTANON FOTOBOMLÁSÁNAK KINETIKÁJA ÉS MECHANIZMUSA

Dóbe Sándor, Kovács Gergely, Nádasdi Rebeka, Zügner Gábor László, Farkas Mária,
Szilágyi István, Demeter Attila, Satoshi Maeda*, Keiji Morokuma*

Az elmúlt 10-15 évben jelentősen megnőtt az érdeklődés a néhány szénatomos alifás aldehidek és ketonok fotokémiája iránt. Ez elsősorban légkörkémiailag fontosaknak, valamint annak tulajdonítható, hogy az új, lézerspektroszkópiailag kísérleti eszközök és kvantumkémiai módszerek megjelenésével lehetővé vált az egyszerű karbonilmolekulák fotokémiai folyamatainak molekuláris szintű kutatása. Ennek eredményeként teljesen új fotokémiai mechanizmusokat is javasoltak [1].

A fotobomlási kvantumhatásfok (Φ) meghatározására egy újszerű, lézerfotolízis eljárást dolgoztunk ki, amelynél a fotolízist excimer lézer impulzusokkal végezzük és a fotoaktív molekulák fogyását gázkromatográffal határozzuk meg [2].



Az aceton ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) és a 2-butanon ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, MEK) kvantumhatásfokát 248- és 308 nm hullámhosszon, szintetikus levegőben határoztuk meg, tanulmányoztuk a nyomás- és a hőmérsékletfüggést. 248 nm (482 kJ/mol) hullámhosszon, $\Phi \approx 1$, függetlenül a nyomástól. A légkörkémiailag fontosabb 308 nm fotolízis hullámhosszon (388 kJ/mol) mindkét keton

kvantumhatásfoka jelentősen nő a hőmérséklet emelésével és a nyomás csökkentésével [1, 2]. A nyomásfüggést Stern-Volmer ábrázolásban mutatja a fenti ábra. A nyomásfüggés az első szingulett elektrongerjesztett állapot (S_1) ütközések általi kioltása és unimolekulás elbomlása közötti kompetíció eredményeként jön létre, a hőmérsékletfüggést az S_1 potenciálisenergiafelületen lévő energiagát okozza. Kísérleti és elméleti eredményeink alapján javaslatot tettünk az aceton és a MEK fotobomlásának molekuláris mechanizmusára [1, 3]. A meghatározott, T - és P -függő kvantumhatásfokoknak jelentős hatása van a légkörkémiailag modellszámításokra.

Kutatásainkat a SCOUT-O3 elnevezésű EU légkörkémiailag program támogatta (GOCE-CT2004-2009-505390, 633/2004 sz.).

*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan

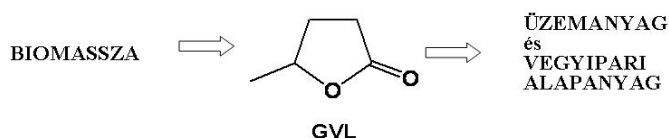
IRODALOMJEGYZÉK

1. Nádasi R, Zügner GL, Farkas M, Dóbe S, Maeda S, Morokuma M
Photochemistry of methyl ethyl ketone: Quantum yields and S_1/S_0 -diradical mechanism of photodissociation
CHEMPHYSICHEM, 11, 2010, DOI: 10.1002/cphc.201000522, Published online: 18 October, 2010
2. Nádasi R, Kovács G, Szilágyi I, Demeter A, Dóbe S, Bérces T, Márta F
Exciplex laser photolysis study of acetone with relevance to tropospheric chemistry
CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 440: 31–35 (2007)
3. Szilágyi I, Kovács G, Farkas M, Gábor GL, Agnieszka G, Dóbe S, Demeter A
Photochemical and photophysical study on the kinetics of the atmospheric photodissociation of acetone
REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS, 96: 437–446 (2009)

A γ -VALEROLAKTON ÉS OH-GYÖK GÁZFÁZISÚ ELEMI REAKCIÓJÁNAK KINETIKÁJA

Farkas Mária, Zügner Gábor László, Zsibrita Dóra, Dóbé Sándor

A γ -valerolakton (GVL) egy ötszénatomos gyűrűs észter, ami előfordul a gyümölcsökben és egyike a legrégebben használt élelmiszer adalékanyagoknak. A közelmúltban az ELTE kutatói egy nagyon hatékony eljárást dolgoztak ki a GVL cellulózból történő előállítására (I. T. Horváth et al., Green Chemistry, 2008, 10, 238–242). Az eljárás teljes mértékben „fenntartható”, a (CO₂)-mérlegre nézve semleges, így nem járul hozzá a klímaváltozáshoz. A γ -valerolaktont fizikai és kémiai tulajdonságai alkalmassá teszik arra, hogy akár jelentős részben átvegye a kőolaj szerepét megújuló vegyipari alapanyagként és bio-üzemanyagként.



A téma tudományos érdekessége és potenciális gyakorlati fontossága miatt a közelmúltban megkezdtük a γ -valerolakton reakciókinetikájának és fotokémiájának átfogó kutatását, amelynek első lépéseként meghatároztuk az OH + GVL (1) reakció sebességi együtthatóját. A GVL égésében, mint minden szerves anyag esetében, nagy jelentősége van a hidroxilgyökkel végbemenő reakciónak, valamint az OH-reakció sebessége határozza meg a légkörbe kikerülő GVL élettartamát, hatását a légkör kémiájára.

A GVL hidroxilgyökkel lejátszódó elemi reakcióját gyorsáramlásos reakciókinetikai módszerrel tanulmányoztuk, az OH-gyök koncentrációjának időbeli változását rezonancia-fluoreszcenciás módszerrel detektáltuk (DF-RF). Az OH-gyököt H-atom és NO₂ reakciójával állítottuk elő, a H-atomot mikrohullámú kisüléssel állítottuk elő H₂-molekulából. A reakciókat pszeudo-elsőrendű körülmények között, a GVL nagy feleslegében tanulmányoztuk.

A következő sebességi együttható értéket határoztuk meg: $k_1(298\text{ K}) = (3,17 \pm 0,42) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tudomásunk szerint, ez az első kinetikai adat az OH-gyök és GVL reakciójára, sőt egy gyűrűs észter reakciójára is OH-gyökkel. Az [OH + GVL]-reakció sebességi együtthatója nagy, amiből következik, hogy a GVL légköri élettartama rövid, $\tau \approx 7$ nap.

Kutatásainkat az OTKA támogatja (482/2009; OMFB-00992/2009 sz.).

A GYŰRŰ-SZUBSZTITÚCIÓ HATÁSA A BENZOFENON FOTOREDUKCIÓS FOLYAMATAINAK KINETIKÁJÁRA

Horváth Klaudia, Böőr Katalin, Demeter Attila, Molnár Laura,
Soós Tibor, Lendvay György

A benzofenon fotokémiája, így az alifás alkoholokkal történő fotoredukciója, a modern fotokémia egyik legalapvetőbb folyamata. Úttörő munkájában Giacomo Ciamician feltárta a reakció legfontosabb jellemzőit (G. Ciamician, Chemical Berichte, 1900, 33, 2911-2915.); később, mutatva a reakció jelentőségét, az Organic Synthesis is a benzpinakol előállítására javasolt receptként ismerteti az eljárást. A rendszer elméleti fontossága és számtalan előnyös tulajdonsága magyarázza, hogy vizsgálata napjainkig is többször újra előtérbe került.

A kilencvenes évek elején több munkánkban ismertettük a kinetikai rendszeren végzett vizsgálatainkat. Egy olyan metodológiát dolgoztunk ki, amely lehetővé tette a kulcsfolyamatok sebességének direkt meghatározását [1]. Azonban több kérdésben, bár nagyszámú közlemény foglalkozott a kérdéskörrel azóta is, nem sikerült teljesen kielégítő eredményre jutni.

Néhány új gyűrű-szubsztituált származék előállítása, amelyek éppen e munkához készültek, lehetővé tette, hogy mélyebb bepillantást nyerhessünk az elemi reakciólépések mechanizmusába, valamint, hogy megérthessük, mi lehet a hajtóereje a kulcsreakciónak. Az új származékok egyike (3,3',5,5'-tetra-(trifluormetil)-benzofenon, CFBP) „szuper fotoredukálószernek” bizonyult; a vegyület ugyanis sok reakciójában több mint egy nagyságrenddel gyorsabban reagál, mint maga a benzofenon. Ez a nagy effektus lehetővé tette, hogy kvantumkémiailag számításokkal kiegészítve, megmutathassuk: a kritikus reakciók termodinamikai kontrol alatt állnak.

A CFBP előnyös tulajdonságai felvetették annak a lehetőségét is, hogy ezt az egyébként viszonylag olcsón előállítható vegyületet egy alternatív benzofenonként használhassuk mind a preparatív szerves kémiában, mind a környezetbarát eljárások kifejlesztésében, kihasználva a molekula részben eltérő, esetlegesen előnyösebb tulajdonságait.

IRODALOMJEGYZÉK

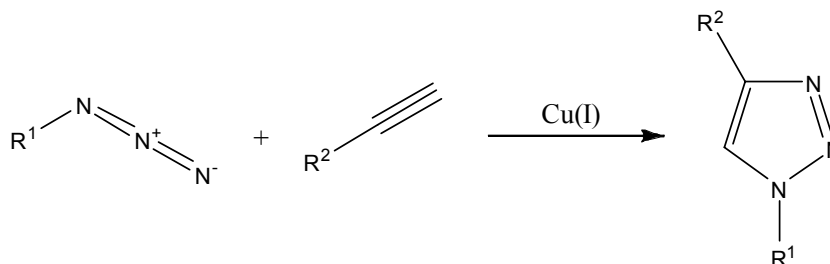
1. Demeter A, Bérces T
Direct kinetic study of radical transformation reaction $\text{Me}_2\text{COH} + \text{Ph}_2\text{CO} \rightarrow \text{Me}_2\text{CO} + \text{Ph}_2\text{COH}$
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY US, 95(3): 1228-1232 (1991)

POLI(N-BUTIL-AKRILÁT)-POLI(ETILÉN-GLIKOL) AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK SZINTÉZISE "CLICK" KÉMIAI KAPCSOLÁSI REAKCIÓVAL

Illés Gergely*, Iván Béla, Szanka István

Napjainkra a polimer kotérhálók, ezen belül az amfifil polimer kotérhálók - mint nanoszerkezetű és biokompatibilis anyagok - iránti érdeklődés ugrásszerű növekedésnek indult. Különleges nanofázisú szerkezetükből adódóan nanotechnológiai alkalmazásukon kívül, szövetbarát tulajdonságuknak köszönhetően, felhasználhatók implantátumok, szabályozott gyógyszerhordozók és szövetpótló anyagok előállítására is.

Célunk kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció és "click" kémia kombinációjával olyan új típusú amfifil polimer kotérhálók előállítása volt, amelyek jól definiált szerkezettel rendelkeznek. Tetrafunkciós iniciátort alkalmazva, kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval négyágú csillagpolimereket állítottunk elő. A polimerizáció eredményeként kapott csillagpolimereken funkcióscsoport-módosítást hajtottunk végre, majd a funkcionált csillagpolimereket Huisgen-féle 1,3-dipoláris cikloaddíciós "click" reakcióval (1. ábra) telekelikus poli(etilén-glikol)molekulákkal kapcsoltuk össze.



1. ábra. A Huisgen-féle 1,3-dipoláris cikloaddíció

A szintézisek és végcsoport módosítások sikerességét ¹H-NMR, ¹³C-NMR, tömegspektrometriás és géppermeációs kromatográfiás vizsgálatokkal igazoltuk. Az előállított amfifil polimer kotérhálók szerkezetének felderítésére ¹H-NMR, elemanalízis, differenciális pásztázó kalorimetriás, termogravimetriás, kisszögű röntgenszórás, gyógyszerkibocsátási és -duzzadási vizsgálatokat végeztünk.

Összességében elmondható, hogy elsőként sikerült láncvégi "click" reakcióval polimer kotérhálót szintetizálnunk, egyúttal bizonyítanunk a "click" reakció alkalmasságát különböző szerkezettel rendelkező, új típusú amfifil polimer kotérhálók létrehozására. Ezek az új anyagok feltehetően alkalmazhatók lehetnek különféle gyógyászati területeken.

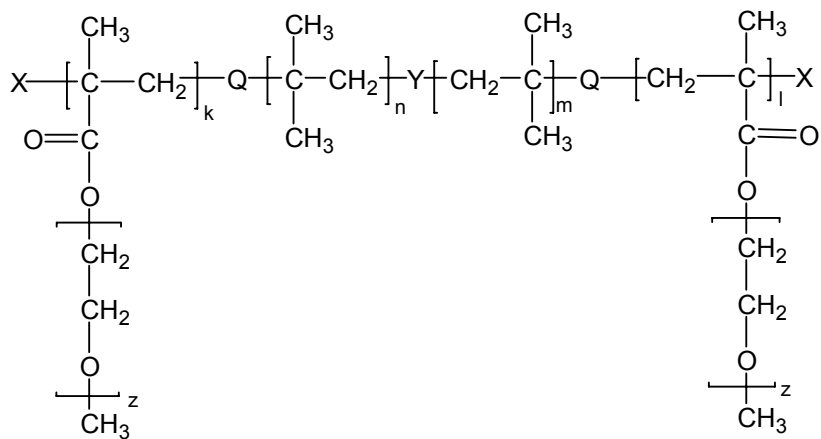
*ELTE Szerves Kémiai Tanszék

POLI[POLI(ETILÉN-OXID)-METAKRILÁT] POLIMAKROMER ALAPÚ ÚJ TÍPUSÚ BLOKK-KOPOLIMEREK ÉS KOTÉRHÁLÓK

Szabó Ákos, Iván Béla

A poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát) (P(PEOMA)) egy olyan, makromonomerekből felépülő polimer, amelynek egyik különleges tulajdonsága, hogy megfelelő oldallánc hossz esetén csak egy adott hőmérséklet (az alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet) alatt oldódik vízben. Ha ilyen P(PEOMA) szegmenseket kovalensen kapcsolunk hidrofób poliizobutilén (PIB) láncokhoz, akkor olyan blokk-kopolimerekhez juthatunk, amelyek (legalábbis egy adott hőmérséklet alatt) amfifil viselkedést mutatnak. Munkánk során ABA szerkezetű poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát)-*b*-poliizobutilén-*b*-poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát) (P(PEOMA)-*b*-PIB-*b*-P(PEOMA)) blokk-kopolimereket állítottunk elő (1. ábra). Ezeket az amfifil blokk-kopolimereket összekapcsolva amfifil kotérhálókhöz juthatunk. Ez utóbbiak olyan térhálós polimer rendszerek, amelyek, különleges duzzadási tulajdonságaik mellett, általában nanoméretű fázisszeparációval is jellemezhetőek. Ez utóbbi tulajdonság hordozza magában nanotemplátként történő felhasználási lehetőségeiket.

A blokk-kopolimerekhez harmadik típusú polimer szegmens is hozzákapcsolható, amelynek megfelelő megválasztásával a polimer fizikai tulajdonságai hangolhatók. Ha például P(PEOMA)-*b*-PIB-*b*-P(PEOMA) blokk-kopolimerhez poli(metil-metakrilát) láncokat illesztünk, a keletkező polimerből kiváló mechanikai tulajdonságú filmek készíthetők.



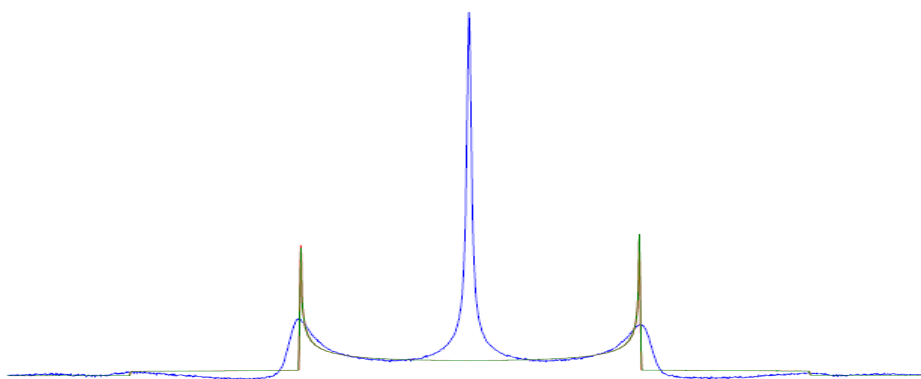
1. ábra. A poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát)-*b*-poliizobutilén-*b*- poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát) ((P(PEOMA)-*b*-PIB-*b*-P(PEOMA)) szerkezete

NANOFÁZIS-SZEPARÁLT KOTÉRHÁLÓK FÁZISHATÁRÁNAK VIZSGÁLATA SZILÁRD FÁZISÚ NMR-MÓDSZEREKKEL

Domján Attila, Mezey Péter, Varga Jenő

Intézetünkben jelentős múltra tekint vissza a különböző amfifil polimer kotérhálók szintézise, fizikai és kémiai tulajdonságaik vizsgálata. Többféle potenciális felhasználási területet tanulmányoztunk, így a szabályozott hatóanyag-kibocsátást, a nanoreaktorokat és a heterogén fázisú reakciókat. Az említett típusú térhálós anyagok szerkezete, a nanofázisokat alkotó polimerláncok konformációja jelentősen eltérhet a lineáris, elágazásos és térhálós homo- és kopolimerektől. Munkánk során olyan modellanyagokat szintetizáltunk, ahol az eltérő polimerláncokat összekapcsoló molekulákat szelektíven deutertáltuk.

A szilárd fázisú statikus deutérium spektrumok analízisével lehetőség nyílt a szeparált nanofázisok közti határréteg vizsgálatára. Összefüggéseket találtunk a térháló összetétele és a kapcsoló molekulák dinamikája között. Szelektív duzzasztás hatására (megfelelő oldószerben csak az egyik komponens duzzad) a láncok konformációja, mobilitása változik. Ez a változás, nemcsak a duzzasztott fázisban, hanem a határrétegben és a másik fázisban is kimutatható. A nanofázisokban bekövetkező változások kimutatására ^{13}C MAS kísérleteket is végeztünk. A ^{13}C -spektrumok jelalak-analízisével kimutattuk, hogy a nem duzzasztott nanofázist alkotó polimerláncok szerkezetében is történnek változások. A spektrumok asszignációjához kétdimenziós heteronukleáris, korrelációs (FSLG-HETCOR) méréseket is végeztünk.



Zöld színnel a szilárd anyagokra jellemző „Pake”-spektrum, kékkel egy mért spektrum látható.

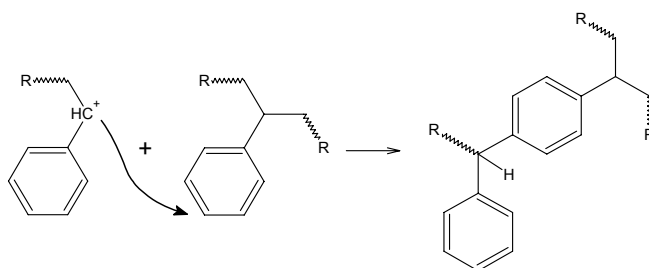
IRODALOMJEGYZÉK

1. Süvegh K, Domján A, Vankó Gy, Iván B, Vértes A
Free volume and swelling dynamics of the poly[(2-dimethylamino)ethyl methacrylate]-l-polyisobutylene amphiphilic network by positron annihilation investigations
MACROMOLECULES, 31(22): 7770-7775 (1998)
2. Domján A, Erdődi G, Wilhelm M, Neidhofer M, Landfester K, Iván B, Spiess HW
Structural studies of nanophase-separated poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-l-polyisobutylene amphiphilic conetworks by solid-state NMR and small-angle X-ray scattering
MACROMOLECULES, 36(24): 9107-9114 (2003)
3. Domján A, Bajdik J, Pintye-Hódi K
Understanding of the plasticizing effects of glycerol and PEG 400 on chitosan films using solid-state NMR spectroscopy
MACROMOLECULES, 42(13): 4667-4673 (2009)

HIPERELÁGAZÁSOS POLISZTIROL SZINTÉZISE KARBOKATIONOS POLIMERIZÁCIÓT KÍSÉRŐ FRIEDEL-CRAFTS LÁNCKAPCSOLÓDÁSSAL

Kasza György, Kali Gergely, Szesztay Andrásné, Iván Béla

Napjainkban egyre inkább előtérbe kerülnek az elágazásokat tartalmazó polimerek előállítására irányuló kutatások. Munkánk során kváziélő karbokationos polimerizációval előállított polisztirol önojtásos reakcióját tanulmányoztuk. A kapott eredmények alapján kijelenthető, hogy a sztírol karbokationos polimerizációját követően az 1. ábrán bemutatott reakció játszódik le, melynek hatására hiperelágazásos szerkezetű polimer képződik.



1. ábra. Elágazások képződése a láncvégi karbokationok Friedel-Crafts alkilezési reakciójával

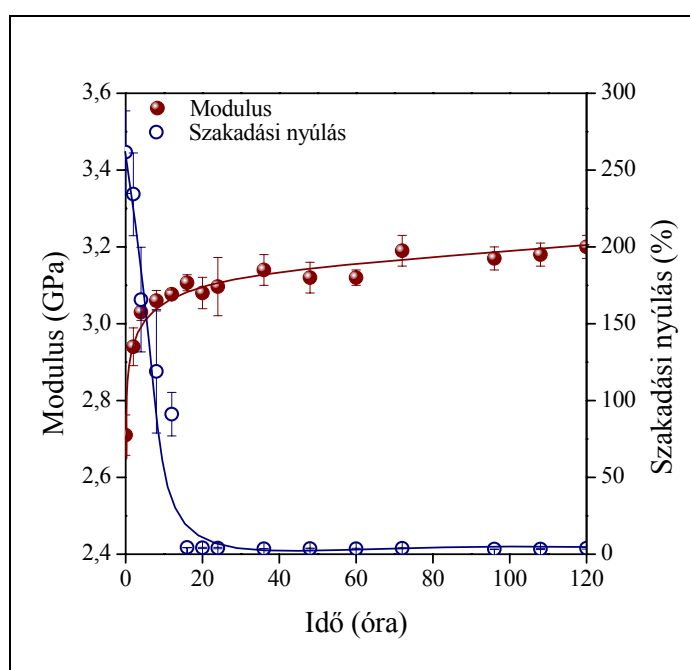
Részletes vizsgálatokat folytattunk az alkalmazott reaktánsok koncentrációjának és a közeg polaritásának az elágazások kialakulására gyakorolt hatása felderítésére. Eredményeink alapján megállapítható, hogy az iniciátor koncentrációjának növelésével nő, míg a monomer koncentrációjának növelésével csökken a láncok összekapcsolódásának mértéke. Az is igazolást nyert, hogy a nukleofil adalék és a koiniciátor nincs jelentős hatással az elágazások képződésére. Igazoltuk továbbá, hogy az oldószeranyag DCM-tartalmának növelése elősegíti egy intramolekuláris önalkilezési reakció lejátszódását, és ennek hatására csökken az összekapcsolódások száma.

Olyan új eredményekhez jutottunk, amelyek alapján a sztírol karbokationos polimerizációja alkalmas hiperelágazásos szerkezetű polisztirol előállítására, és a különböző reaktánsok koncentrációjával, valamint az oldószer összetételével szabályozható az elágazások kialakulásának mértéke.

A POLITEJSAV FIZIKAI ÖREGEDÉSE

Imre Balázs*, Bányai Ferenc*, Móczó János, Pukánszky Béla

A biodegradálható, megújuló forrásból előállítható polimerek közül legnagyobb jelentőséggel a politejsav (PLA) bír, a kereskedelmi forgalomban kapható termékek piacának csaknem a felét teszi ki. A feldolgozást követően a polimer tulajdonságai állandó (T_g alatti) hőmérsékleten, terhelésmentes állapotban, külső körülmények kizárása mellett is nagymértékben változnak az idő előrehaladásával – ez a folyamat a fizikai öregedés. A PLA esetében különösen nagy ennek jelentősége, mivel a felhasználás hőmérséklete igen közel esik a polimer üvegesedési hőmérsékletéhez.



1. ábra. A fizikai öregedés hatása a PLA mechanikai tulajdonságaira

A mechanikai tulajdonságok nagymértékű változása jelentősen befolyásolja mind a feldolgozást, mind pedig a termék felhasználását, ennek ellenére az irodalomban meglehetősen kevés információt találunk a PLA fizikai öregedéséről, különösen ennek a mechanikai viselkedésre gyakorolt hatásáról.

Munkánk során differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC), illetve kúszás mérésével jellemeztük a PLA fizikai öregedésének kinetikáját, a mechanikai tulajdonságok, valamint a deformációs mechanizmus változását szakítóvizsgálatokkal és műszerezett törési vizsgálatokkal követtük nyomon.

*BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

A RÉTEGSZILIKÁT FELÜLETMÓDOSÍTÁSÁNAK HATÁSA A LOKÁLIS DEFORMÁCIÓS FOLYAMATOKRA PA6 NANOKOMPOZITOKBAN

Hári József^{*,#}, Dominkovics Zita^{*,#}, Elodie Naveau[§], Christine Jérôme[§], Renner Károly^{*,#},
Móczó János^{*,#}, Michaël Alexandre[§], Pukánszky Béla^{*,#}

Munkánk során poliamid (PA) rétegszilikát nanokompozitokat állítottunk elő alkil-foszfónium és alkil-ammonium sóval felületkezelt montmorillonitból. A homogenizálást kétcsigás extruderrel végeztük, a vizsgálatainkhoz szükséges próbatesteket pedig fröccsöntéssel állítottuk elő. A kompozitok töltőanyagtartalmát hét lépésben, 0-7 térfogat% tartományban változtattuk. A szakító vizsgálatok során lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatokat akusztikus emissziós és térfogati deformációs mérésekkel követtük nyomon, valamint pásztázó elektronmikroszkópos képeket készítettünk a minták törési felületéről. Az elvégzett kísérletek eredményei rávilágítanak arra, hogy a vizsgált PA/montmorillonit kompozitokban terhelés hatására többféle mikromechanikai deformációs folyamat játszódik le.

* MTA KK Anyag- és Környezetkémiai Intézet

BME, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag - és Gumiipari Laboratórium

§ Center for Education and Research on Macromolecules (CERM), University of Liège, Sart-Tilman, B6a, B-4000 Liège, Belgium

**NANOKÉMIAI ÉS KATALÍZISKUTATÁSI
SZEKCIÓ**

SZUPERKONDEZNÁTOROK SZÉN NANOCÖVEKBÖL

Felhösi Ilna, Rónaszegi Krisztián, Kék Ildikó, Nyikos Lajos

A szén nanocsövek az elektrokémiai energiatárolás és -átalakítás ígértes komponensei nagy fajlagos felületük, kémiai ellenállóképességük, kis sűrűségük és jó elektromos vezetőképességük okán. A nagy teljesítmény- és energiasűrűségű szuperkondenzátorok elsősorban elektromos járművekben és távközlési eszközökben lehetnek hasznosak.

Tesztmódszereket fejlesztettünk ki és alkalmaztunk nagyszámú, három dimenzióban rendezett nanocső-erdőből készített szuperkondenzátor vizsgálatához. Az energia- és a teljesítménysűrűségen, a stabilitáson és az élettartamon kívül további paramétereket határoztunk meg, amelyek a végfelhasználó szempontjából fontosak lehetnek. Beszámolunk a szuperkondenzátorok optimalizálási lépéseiről, valamint a különféle (vizes, szerves és ionos folyadékból álló) elektrolitokkal végzett tesztekéről is.

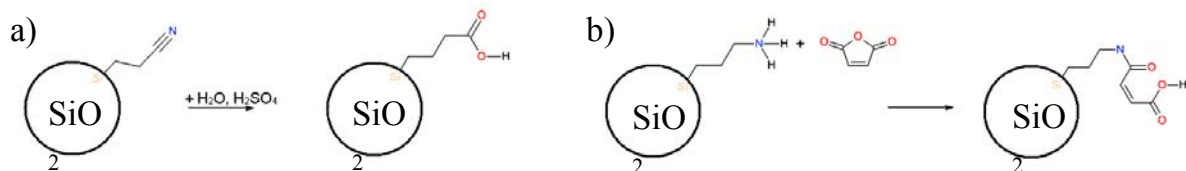
A munkát a Flexible Production Technologies and Equipment Based on Atmospheric Pressure Plasma Processing for 3D Nano Structured Surfaces c. FP7-es projekt támogatta.

KARBOXIL-FUNKCIONALIZÁLT SZILIKA NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

Söptei Balázs*, Nagyné Naszályi Livia

A nanomedicina területén végzett fejlesztésekben megjelent az az igény, hogy olyan funkcionizált nanohordozókat hozzanak létre, melyek egyedi fehérjék működésének monitorozását teszik lehetővé.

A karboxil-funkcionizált szilikarészecskéket natív Stöber-szilika nanorészecskékből kiindulva két útvonalon állítottuk elő. Az egyik módszer esetén a natív részecskékre nitrilcsoportot tartalmazó szililezőszert kapcsoltunk, ezután savas közegben a nitrilcsoportokat hidrolizáltuk (1.a ábra). A másik eljárás során a szilikarészecskéket aminocsoportot tartalmazó szililezőszerrel módosítottuk, majd az aminocsoportra maleinsavanhidridet addicionáltunk (1.b ábra).



1. ábra. Karboxilfunkciós csoport előállítása előfunkcionizált szilika nanorészecskéken

(a) savas hidrolízissel, illetve (b) maleinsavanhidrid addíciójával

Az előállított részecskék morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével, a részecskék stabilitását különböző közegekben dinamikus fényszórásmérés alkalmazásával vizsgáltuk. A felületen létrehozott funkciós csoportokat és azok kémiai változásait infravörösspektroszkópia segítségével elemeztük. A részecskék savas karakterét sav-bázis titrálással tanulmányoztuk.

A saját eljárással előállított részecskéket kémiai szerkezet, kolloidstabilitás, illetve morfológia szempontjából összehasonlítottuk a kereskedelmi karboxilfunkcionizált szilika nanorészecskéekkel.

*BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

A munka a NANOSSEN9 project TECH-09-A1-2009-0117 és az MTA KK Nanotransport 2009 projekt támogatásával folyt.

NEMESFÉM NANORÉSZECSKÉK ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI

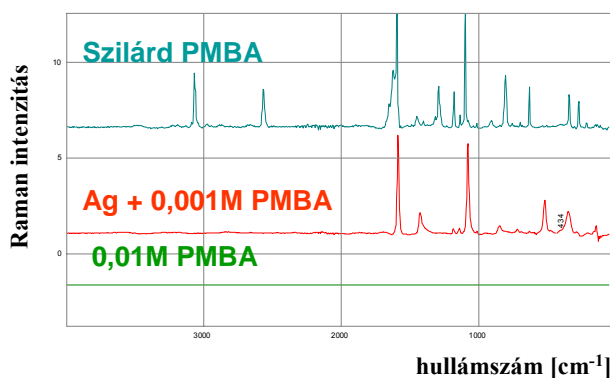
Firkala Tamás, Mihály Judith, Tálás Emília

A nemesfém nanorészecskéket napjainkban egyre szélesebb körben alkalmazzák katalitikus, spektroszkópai, szenzorikai és egyéb gyakorlati célokra. Munkánk során ezüst és arany nanorészecskéket állítottunk elő, melyeket hordozós katalizátorok készítésére kívántunk felhasználni, valamint tanulmányoztuk az ezüst kolloidok alkalmazhatóságát felületerősített Raman-spektroszkópiában (SERS: Surface Enhanced Raman Scattering).

A felületerősített Raman-spektroszkópia lényege, hogy bizonyos szubsztrátumok Raman-jele nemesfém nanorészecskék jelenlétében több nagyságrenddel megnő, ily módon egyes molekulák már nmol koncentrációban is detektálhatók (M. Mabuchi et al., Surface Science, 1982, 119, 150-158.). A jelenség még nem minden részletében tisztázott. Az elképzelések szerint a szubsztrátum adszorbeálódik a fém nanorészecskék felületén, ennek következtében erősen polarizálódik. Lézerbesugárzás hatására felületi plazmon rezonancia és részleges töltésátmenet jöhet létre a fém nanorészecske és az adszorbeált szubsztrátum között, ami a Raman-szórás intenzitásnövekedését eredményezi.

Kísérleteinkben különböző részecskeméretű ezüst kolloidokat vizsgáltunk. Szubsztrátumként szubsztituált aromás vegyületeket használtunk, melyek esetenként merkaptocsoportokat is tartalmaztak (például *p*-hidroxi-benzoecsav, *p*-hidroxi-benzaldehid, benzoecsav, *p*-amino-tiofenol, *p*-merkaptó-benzoecsav (PMBA) stb.). Összefüggést kerestünk a szubsztrátum molekula szerkezete és a SERS-aktivitás megjelenése között. PMBA esetében kimutatási határként 10^{-9} mol/dm³-t detektáltunk. A kénatom jelenléte a vizsgált molekulák szerkezetében fontos, de nem volt alapvető feltétele a sikeres kísérleteknek.

Megfigyeléseink támpontokat adhatnak az eljárás gyakorlati felhasználásának fejlesztéséhez, elsősorban gyógyszerhatóanyagok, környezeti szempontból fontos molekulák, illetve egyéb rendkívül drága vagy toxikus anyagok nmol nagyságrendben történő detektálásához.



1. ábra. Felületerősítés *p*-merkaptó-benzoecsav (PMBA) esetében

HATÓANYAGOK MIKROKAPSZULÁZÁSA, ÖNGYÓGYÍTÓ ÉS LASSAN KIOLDÓDÓ RENDSZEREK

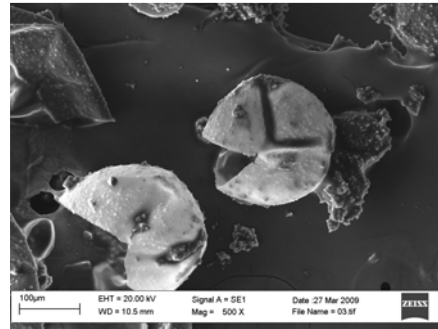
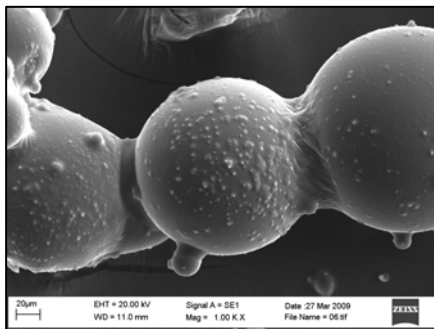
Szabó Tamás, Telegdi Judit

A természetben megvalósult kapszulázás mintáját követve terjesztettük ki kutatásunkat a hatóanyagok mikrokapszulákban történő maszkírozására, aminek a célja az, hogy a kívánt gátlás csak akkor és ott történjen meg, ahol arra szükség van, így valósítva meg az öngyógyító hatást. Az öngyógyító bevonatok olyan festékek, lakkok vagy egyéb fémfelületet védő rétegek, amelyek adalékként kisméretű mikrokapszulákat tartalmaznak. Ezek üregesek, és belül filmképzésre alkalmas folyadékot, valamint inhibitort is magukban foglalnak, amik a megváltozott külső hatásra záróréteget képezve védenek. Az elsődlegesen megválasztott célterület a korróziós folyamatok csökkentése festékekkel, nem a száradás során, hanem külső, nem kívánt hatás (mechanikai sérülés, hőmérséklet-, illetve pH-változás) esetében. Az öngyógyító mikrokapszulák előállítására o/w típusú emulzió keresztül történik, amikor is az olajos emulgeált fázis tartalmazza a filmképző anyagot és az inhibitort. A kapszula fala pedig a vizes közegben oldott, amintartalmú és aldehid komponensek kondenzációjával keletkezik. A kísérleti körülmények szisztematikus változtatásával alakítottuk ki a héj anyagát és szerkezetét, s ezek együtt a maganyaggal határozzák meg az öngyógyító hatást. A mikrokapszulákat tartalmazó festékek viselkedését korrozív közegben tanulmányozva megállapítottuk, hogy a különböző héj-mag összetételű mikrokapszulák befolyásolják a festék terülését és az antikorróziós hatást.

Másik kutatási területünk a biolerakódás meggátolása folyamatosan kioldódó hatóanyaggal. A mikro- és makroorganizmusok által létrehozott, a biodegradációért felelős biolerakódás gátlását mikrorészecskékbe épített gátlóanyagok segítségével kívántuk megvalósítani. A lassan kioldódó rendszerek, amelyeket vízben lévő, ill. víz alatti berendezések bevonatainál használnak, festékekből, valamint a biolerakódást gátló hatóanyagból állnak. Ezek tömör, térhálós, de víz számára kevésbé átjárható polimer mikrogömbök. A folyamatos kioldódás sebességét a térhálós szerkezet befolyásolja, amit a polimer szerkezetének változtatásával kívántunk szabályozni. A lassú kioldódású rendszerek mikrogömbjeit w/o típusú emulzióban állítottuk elő: az emulgeáló közeg az olajos, míg az emulgeált vizes fázis tartalmazza a biolerakódás-gátló hatóanyagot, egy természetes biopolimert és aldehidet. Az utóbbi kettő polikondenzációval térhálós polimerré alakulva zárja magába a hatóanyagot.

A termékek fizikai és kémiai jellemzése infravörös spektroszkópiával, optikai, fluoreszcens és elektronmikroszkóppal, induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriával (ICP), valamint termoanalitikai módszerekkel történt. A mikrokapszulák, ill. mikrogömbök működését, hatékonyságát optikai megfigyeléssel, karctesztel, kioldódási teszttel és biolerakódás-vizsgálattal követtük nyomon.

Természetes vízben vizsgálva a gátló anyagot tartalmazó festék felületén keletkezett biolerakódást, megállapítottuk, hogy a hatékonyságot mind a polimer mátrix átjárhatósága, mind a gátlóanyag befolyásolja.



Ép és sérült mikrokapszulák

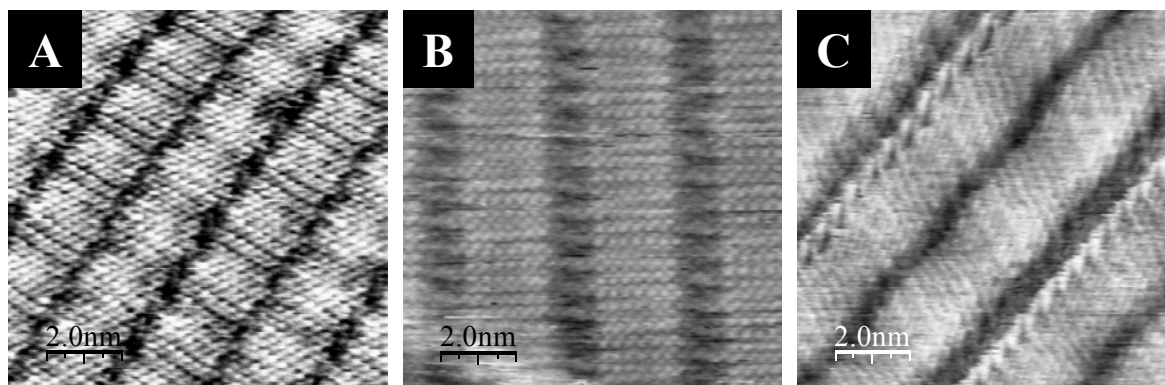
IRODALOMJEGYZÉK

1. Telegdi J, Szabó T, Al-Taher F, Pfeifer É, Kuzmann E, Vértes A
Coatings against corrosion and microbial adhesion
MATERIALS AND CORROSION (nyomdában)

MOLEKULÁRIS MINTÁZATOK PÁSZTÁZÓ ALAGÚTMIKROSZKÓPIAI VIZSGÁLATA

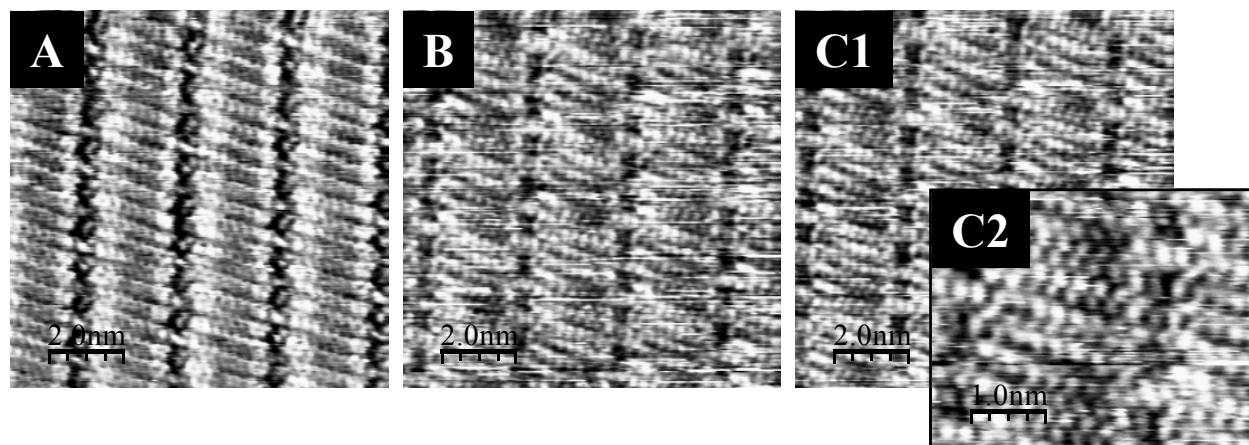
Paszternák András, Kék Ildikó, Keresztes Zsófia, Nyikos Lajos

Pásztázó alagútmikroszkópia (STM) segítségével nagyfelbontású felvételek készíthetők atomi léptékben sík felületen létrejövő rendezett molekuláris mintázatokról. Folyadék/szilárd határfelületen kialakult zsírsavrétegeket vizsgáltunk (1. ábra).



1. ábra. A folyadék/szilárd határfelületen kialakult rendezett zsírsav rétegek STM felvételei (10 nm x 10 nm): A) pentadekánsav $i_t = 1$ nA, $V_{\text{bias}} = 600$ mV/, B) oktadekánsav $i_t = 1$ nA, $V_{\text{bias}} = 500$ mV/ and C) eikozánsav $i_t = 1$ nA, $V_{\text{bias}} = 600$ mV/.

A zsírsavréteg rendezett szerkezetét és zsírsavkeverékek esetén felületi fázisszeparációt figyeltünk meg. Nyomon követtük a felületi rétegek kialakulását zsír- és hidroxámsav keverékek esetén is a két komponens arányának függvényében. A felület pásztázása során a réteget alkotó molekulák mozgását is tanulmányoztuk (2. ábra).



2. ábra. A zsírsavmolekulák mozgása a szilárd/folyadék határfelületen, a 10 nm x 10 nm-es STM $i_t = 0.4$ nA, $V_{\text{bias}} = 700$ mV/ felvételek a mérés kezdetétől számított A) $t = 0$ min; B) $t = 15$ min; C1) $t = 30$ min időpontokban készültek. A C2 ábrán (5 nm x 5 nm-es felvétel részlete - $i_t = 0.4$ nA, $V_{\text{bias}} = 700$ mV/) az összefonódó molekulák láthatók.

Mo(CO)₆ NANOLÉPTÉKŰ BONTÁSA ÉS VIZSGÁLATA TiO₂(110) FELÜLETEN ALAGÚTÁRAM MIKROSZKÓPPAL

Balázs Nándor, Ludovic Robin*, Majzik Zsolt**, Mikhail Petukhov*, Sylvie Bourgeois*

Bruno Domenichini*, Berkó András

Molibdén nanoklasztereket állítottunk elő, az anyagokat pásztázó alagútmikroszkópia (STM) segítségével vizsgáltuk. A prekursorként alkalmazott Mo(CO)₆ bomlását az STM-tű és a hordozó egykristály-felület között létrehozott alagútáram inicializálja, aminek a hatására kontrollált Mo-depozíció válik lehetővé. Ez az újszerű nanolitográfiai eljárás – jó szabályozhatóságnak és az elérhető mérettartománynak köszönhetően – értékes eszközzé válhat nanoáramkörök, katalizátor-rendszerek gyártási technológiájában.

A kísérletsorozat alapvető célja a klasztermérettel arányos depozíciós hatékonyság paraméterfüggésének vizsgálata volt. Ennek megfelelően szisztematikusan változtattuk a leválasztáshoz használt alagútáramot és -feszültséget, valamint a depozíció időtartamát és a Mo(CO)₆ parciális nyomását. A felsorolt tényezők értékétől függően átlagosan 1-10 nm átmérőjű és magasságú klaszterek keletkeztek. A kristallitok összetételének jellemzését ST-spektroszkópiával (STS) végeztük.

Wolframtű alkalmazásával meghatároztuk a Mo(CO)₆ bontásához szükséges küszöbfeszültséget (+ 3.1 V) és prekursor-háttérnyomást (1×10^{-5} Pa). Ezt összevetve a Pt-Ir-tűvel végzett kísérletek eredményeivel, valószínűsíthető, hogy a folyamat kizárólagosan a tű felületén adszorbeálódott molekulák részvételével megy végbe. Az itt kialakuló Mo(CO)_x adduktumok ($x = 0-6$) ezt követően anyagtranszport révén jutnak a hordozóra.

A TiO₂(110) egykristályon létrehozott klaszterek (a mérettel változó) szigetelő jelleget mutattak, míg Cu(110)-felületen inkább vezető sajátsággal bírtak. Ez a különbség a Mo-atomok és a TiO₂-ből származó oxigénatomok alagútáram által indukált reakcióját feltételezi, ami lehetőséget teremt különféle összetételű Mo-oxidok (MoO_x) keletkezésére.

** Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Szegedi Tudományegyetem

* CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France

IRODALOMJEGYZÉK

1. Majzik Z, Balázs N, Robin L, Petukhov M, Domenichini B, Bourgeois S, Berkó A
Tunneling Induced Decomposition of Mo(CO)₆ onto TiO₂(110) surface
VACUUM (közlésre benyújtva)

Au-Si EUTEKTIKUS FELÜLETI RENDSZEREK ALKALMAZHATÓSÁGA INTRACELLULÁRIS ÉRZÉKELŐKBEN

Mohos Miklós, Keresztes Zsófia, Kék Ildikó, Nyikos Lajos

Szenzorikai kutatásokban egyre széleskörűbben alkalmazzák a mikroelektronika és mikrofluidika lehetőségeit integráló biochip (Lab-on-a-chip) szerkezeteket. Ezekkel számos összetett mérési funkció megvalósítható, mint például a polimeráz láncreakció valós idejű követése, szérumelemzés, egysejt-analízis stb.

Az egysejt-analízisben alkalmazott intracelluláris szenzorok a széleskörűen használt optikai szenzorok mellett lehetővé teszik az enzimaktivitás, illetve a sejten belüli redoxállapot elektrokémiai úton történő detektálását. Ehhez olyan, mikrométer alatti tartományba eső szenzorstruktúrákat kell kialakítani, amelyek csak a félvezetőiparban alkalmazott szilícium alapú technológiákkal vagy nanoszerkezetek irányított növesztésével állíthatók elő.

Biológiai környezetben történő elektrokémiai méréseknél fontos követelmény a szenzor anyagának biokompatibilitása és a felületi réteg jó vezetőképessége. A méretcsökkenéssel előtérbe kerülnek olyan problémák is, mint a rétegek egyenletessége háromdimenziós struktúrákon, film-szubsztrát adhézió vizes közegben, valamint a félvezető iparban alkalmazott technológiákkal való kompatibilitás.

Munkánk során szilíciumból kialakított, háromdimenziós struktúrák felületének aranyréteggel történő bevonását kíséreljük megoldani olyan módon, hogy a keletkező réteg vizes, biológiai környezetben is stabil legyen. A többlépéses folyamatban az aranyréteget közvetlenül a szilíciumon választjuk le az úgynevezett galvanikus helyettesítés módszerével. A keletkező réteget atomi erőmikroszkópiával, pásztázó elektronmikroszkópiával és spektrális ellipszometriával jellemezzük. A bevonat megfelelő adhézióját hőkezeléssel, az Au/Si eutektikus rendszer szabályozott, optimalizált kialakításával érjük el. A végső bevonat alkalmazhatóságát adhéziós és elektrokémiai mérésekkel elemezzük. A kifejlesztett bevonat vizsgálataink alapján alkalmas háromdimenziós rendszerek teljes fémes bevonására, és kompatibilis a fotolitográfia adta struktúra-kialakítási lehetőségekkel, így többfunkciós szenzorok kialakítására is módot nyújt.

ELEKTROMOS FÁZISSZÉTVÁLÁS NAGY MÁGNESES ELLENÁLLÁSÚ KOBALTÁT PEROVSZKITOKBAN

Németh Zoltán*, Klencsár Zoltán, Kuzmann Ernő, Vértes Attila

Napjaink modern adattárolói kis mágneses domének polarizálásán alapulnak. Azért, hogy a mágnesesen tárolt információt elektromos jellé alakítsuk, elengedhetetlenül szükségesek nagy mágneses ellenállású (MR) anyagok. A legújabb közlemények a jelenleg használt óriási mágneses ellenállású (GMR) vékonyrétegeknél nagyobb MR-értékű anyagokról számolnak be. Ezen anyagok előnye, hogy mágneses ellenállásuk tömbi tulajdonság. Jellemzően ilyen anyagok a helyettesített kobaltát-perovszkitok, ahol a kationhelyettesítés mindkét kationhelyen elvégezhető.

Amennyiben az egyik ilyen alapvegyület, a LaCoO_3 lantanionjait részben kétértékű pl. Ca^{2+} , Sr^{2+} ionokkal cseréljük ki, jelentősen befolyásolhatjuk a kobaltionok vegyértékállapotát és spinállapotát, az oxigénvakanciák számát és a kristályszerkezet torzulását. Ezek a változások meglehetősen összetett fázisdiagramot eredményeznek, ahol kb. 20% Sr-tartalomnál fém-szigetelő és spinklaszterüveg-spinüveg mágneses átmenet is található. Ezek mellett a mágneses ellenállás (mind a Curie-hőmérséklet körül, mind alacsony hőmérsékleten) is nagymértékben függ a Sr-tartalomtól.

Amennyiben a kobaltionokat kismértékben vasionokra cseréljük, egy újabb eszközt kapunk ezen kobaltát perovszkitok tömbi elektromos és mágneses tulajdonságainak finomhangolására. Megmutattuk, hogy 2,5% vashelyettesítés a 20% stronciumtartalmú kobaltátokban már elég ahhoz, hogy kismértékben visszaszorítsa a mágneses klasztereket. Amennyiben tovább növeljük a vastartalmat, az addig összefüggő mágneses klaszterek elkülönült mágneses cseppekre esnek szét. Ennek következtében a mágneses ellenállás is jelentősen megváltozik.

Kutatásaink célja az, hogy nyomon kövessük és megértsük a mindkét kationhelyen végzett helyettesítések által okozott változásokat a $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$ és $0 \leq y \leq 0.3$) összetételű perovszkitok tömbi mágneses ellenállásában, elsősorban ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópia segítségével.

* Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet

IRODALOMJEGYZÉK

1. Homonnay Z, Klencsár Z, Kuzmann E, Németh Z, Rajczy P, Kellner K, Gritzner G, Vértes A
Study of (Ln,Sr)(Fe,Co)O_{3-d} type CMR materials by ⁵⁷Co emission Mössbauer spectroscopy
SOLID STATE PHENOMENA, 90-91: 165-170 (2003)
2. Németh Z, Klencsár Z, Kuzmann E, Homonnay Z, Vértes A, Greneche JM, Lackner B, Kellner K, Gritzner G, Hakl J, Vad K, Mészáros S, Kerekes L
The effect of iron doping in La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.05}Co_{0.95}O_{3-δ} perovskite
EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B, 43: 297-303 (2005)
3. Vankó Gy, Rueff J-P, Mattila A, Németh Z, Shukla A
Temperature- and pressure-induced spin-state transitions in LaCoO₃
PHYSICAL REVIEW B, 73: 024424 (2006)
4. Németh Z, Homonnay Z, Árva F, Klencsár Z, Kuzmann E, Vértes A, Hakl J, Mészáros S, Vad K, de Châtel PF, Gritzner G, Aoki Y, Konno H, Greneche JM
Response of La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} to perturbations on the CoO₃ sublattice
EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B, 57: 257-263 (2007)
5. Klencsár Z, Németh Z, Kuzmann E, Homonnay Z, Vértes A, Hakl J, Vad K, Mészáros S, Simopoulos A, Devlin E, Kallias G, Greneche JM, Cziráki Á, De SK
The role of iron in the formation of the magnetic structure and related properties of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0.15, 0.2, 0.3)
JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 320: 651-661 (2008)
6. Hakl J, de Châtel F P, Mészáros S, Vad K, Klencsár Z, Németh Z, Kuzmann E, Homonnay Z, Vértes A, Simopoulos A, Devlin E, Aoki Y, Konno H, De S K
Electronic transport and magnetic properties of the perovskites La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO₃; x ≤ 0.3
SOLID STATE SCIENCES, 11(4): 852-860 (2009)

SZÉN-MONOXID KÖLCSÖNHATÁSA IONBOMBÁZÁSSAL MÓDOSÍTOTT AU(111) FELÜLETTEL

Pászti Zoltán, Hakkel Orsolya, Keszthelyi Tamás, Berkó András, Guzzi László

Egy összetett katalitikus rendszer működésének megértéséhez sokszor nagyon hasznos az olyan modellrendszerek tanulmányozása, melyek rendelkeznek a valódi katalizátorok szerkezeti sokszínűségével, ugyanakkor vizsgálhatóak a felületkutatás jól bevált eszközeivel. A jelen előadásban ezt a megközelítést az arany példáján keresztül mutatjuk be, melynek oxidhordozós nanorészecske formában mutatott jelentős katalitikus aktivitása régóta foglalkoztatja a tudományos közösséget.

Kísérleteinkben a szén-monoxid adszorpciós tulajdonságait tanulmányoztuk Au(111) egykristály felületen fotoelektron-spektroszkópia (XPS, UPS), összegfrekvencia-keltési spektroszkópia (SFG) és pásztázó alagútmikroszkópia (STM) segítségével.

Eredményeink szerint a szén-monoxid nem adszorbeálódik a nagyméretű teraszokkal rendelkező intakt (111) felületen, a kis energiájú ionbombázással módosított felület azonban már tartalmaz CO-adszorpcióra képes kötőhelyeket. Spektroszkópai és morfológiai adataink kvantitatív összehasonlítása alapján kimutattuk, hogy az ionbombázás által létrehozott nagyszámú lépcső felelős a CO adszorpciójáért.

Megállapítottuk, hogy bár vákuumkörülmények között a szén-monoxid 190-200 K körüli hőmérsékleten deszorbeálódik az ionbombázott felületről, elegendően nagy, mbar nagyságrendű nyomáson akár szobahőmérsékleten is megfigyelhetők a felületen gyengén kötött adszorbeátumok. Kimutattuk továbbá, hogy hosszabb időtartamú CO-expozíció mbar körüli nyomáson, szobahőmérséklet körüli hőmérsékleten jelentősen megkönnyíti a nagyléptékű felületi anyagtranszportot, ami az ionbombázással feldurvított felület kisimulását, ezzel együtt a szénmonoxid-adszorbeáló képesség elvesztését eredményezi.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Hakkel O, Pászti Z, Berkó A, Frey K, Gucci L
In situ sum frequency generation vibrational spectroscopy study of CO adsorption on Au surfaces promoted by Ar⁺ sputtering and FeO_x additives
CATALYSIS TODAY, 158: 63-68 (2010)
2. Pászti Z, Hakkel O, Keszthelyi T, Berkó A, Balázs N, Bakó I, Gucci L
Interaction of carbon monoxide with Au(111) modified by ion bombardment: a surface spectroscopy study under elevated pressure
LANGMUIR, 26: 16312-16324 (2010)

A SZÉN-DIOXID AKTIVÁLÁSA KÁLIUMMAL ADALÉKOLT Au(111) EGYKRISTÁLY FELÜLETEN

Farkas Arnold Péter, Solymosi Frigyes

Napjainkban (ismét) egyre nagyobb érdeklődés övezi az arany katalízisben betölthető szerepét vizsgáló kutatásokat, köszönhetően a kisebb részecskeméreteknél tapasztalt ígéretes eredményeknek. További nagy kihívást jelentő probléma a katalitikus kutatásokban a CO₂-molekula aktiválása és átalakítása értékesebb vegyületekké. A hordozott arany katalizátorok különböző reakciókban mutatott kiváló tulajdonságainak értelmezéséhez fontos információkat nyújthat, ha a reaktánsok és a reakciótermékek viselkedését jól definiált arany felületeken vizsgáljuk ultra-vákuum körülmények között. Kísérleteinkben a kálium és a szén-dioxid adszorpcióját és kölcsönhatását vizsgáltuk Au(111) egykristály felületen nagy felbontású elektronenergia-veszteségi spektroszkóp (HREELS), termikus deszorpciós spektroszkópia (TDS), kilépési-munka mérések és Auger-elektron spektroszkópia (AES) segítségével. A kísérletek második részében az UV-bevilágítás hatását vizsgáltuk a CO₂+K/Au(111) rendszerre.

A CO₂ kötési energiája kálium hozzáadásával nagymértékben növelhető volt, a tiszta felületen tapasztalt gyenge adszorpcióhoz képest. Az előzetesen a felületre párologtatott kálium jelenlétében [CO₂⁻]-anion képződését tapasztaltuk, amit a 957, 1360 és 1620 cm⁻¹-nél megjelenő HREELS csúcsok jeleztek. A káliummal adalékolt felületen, a gyengén kötött CO₂ mennyisége is növekedett az instabil [(CO₂)_n · CO₂⁻]-klaszter formájában. A [CO₂⁻] felületi koncentrációja és reaktivitása nagyban függött a kálium felületi borítottságától. Kis kálium borítottságnál a [CO₂⁻] CO_(a)-ra és O_(a)⁻-re disszociált, míg nagyobb borítottságoknál a diszproporciós reakció volt a kedvezményezett, aminek során stabil [CO₃⁻(a)] és [CO_(a)⁻] keletkezett. Vizsgálatainkban kálium által stabilizált szén-monoxid képződését is megfigyeltük, ami 1940-1700 cm⁻¹ között adott hozzájárulást a HREEL spektrumokban.

A fotolízis növelte: az elektrontranszfert a káliummal dotált aranyról a CO₂ felé, az erősen kötött CO₂ mennyiségét, fokozta a (CO)-képződést és a [CO₂⁻] aszimmetrikus vibrációs rezgésének megfelelő csúcs intenzitását. Összességében kijelenthető, hogy a fotoelektronok szerepet játszanak a bevilágított [CO₂ + K] adszorpciós rétegben lezajló folyamatokban.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Farkas AP, Solymosi F
Activation and reactions of CO₂ on a K-promoted Au(111) surface
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 113: 19930-19936 (2009)
2. Farkas AP, Solymosi F
Photolysis of the CO₂ + K/Au(111) system
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 114: 16979-16982 (2010)

MEZOPÓRUSOK KIALAKÍTÁSA ZEOLITBAN, ZEOLIT BEÉPÍTÉSE MEZOPÓRUSOS SZILÍCIUM-DIOXIDBA

Rosenbergerné Mihályi Magdolna, Kollár Márton, Vesselina Mavrodinova*,

Lázár Károly**, Valyon József

A zeolitok széles körben alkalmazott ipari katalizátorok, ugyanis erősen savas Brønsted- és/vagy Lewis-centrumokat tartalmaznak, nagy a fajlagos felületük, kielégítő a hidrotermális, ill. termikus stabilitásuk, s bizonyos reakcióban alakszelektívek. A mikropórusokban (< 1 nm) azonban a reaktáns- és a termékmolekulák diffúziója, adott esetben, lehet nagyon lassú is. Ha az anyagtranszport sebessége a katalizátorszemcsében behatárolja a reakciósebességet, csak a katalizátorszemcse külső felületi rétege játszik szerepet a reakcióban. A katalizátorok hatékonysága, aktivitása, élettartama növelhető, szelektivitása megváltoztatható, ha a mikropórusokban elhelyezkedő, katalitikusan aktív centrumok környezetében mezopórusokat alakítunk ki, melyekben gyorsabb az anyagtranszport. Ezeknek a hierarchikus pórusrendszerű mikro/nanopórusos anyagoknak az előállítására, szerkezetének vizsgálata, katalitikus hatásmechanizmusának feltárása napjainkban az anyagtudományi és a katalitikus kutatás egyik meghatározó iránya.

A munka célja a nanoarchitektúrájú zeolitok szerkezete, savassága és katalitikus aktivitása közötti összefüggések feltárása volt. Kétféle módon szintetizáltunk mikro/nanopórusos katalizátort: magában a ZSM-5 zeolitkristályban alakítottunk ki mezopórusokat organofil templát segítségével, ill. a zeolitkristályokat SBA-15 mezopórusos szilikátba építettük bele.

A szerkezet, a morfológia és a savas tulajdonságok jellemzésére röntgendiffrakciós, elektronmikroszkópiás és nitrogénadszorpciós-izoterma módszert, továbbá infravörös spektroszkópiás és hőmérséklet-programozott ammóniadeszorpciós-vizsgálatot alkalmaztunk.

Brønsted-sav katalizálta reakciókban, a mikropórusok átmérőjénél kisebb (toluol), ill. nagyobb (1,2,4-trimetil-benzol) kinetikai átmérőjű alkil-aromás vegyületek átalakításában teszteltük a katalizátorokat. Megállapítottuk, amennyiben bimodális architektúrát alakítottunk ki, a Brønsted-savas centrumok száma jelentősen csökkent, mert a katalitikus aktivitásért felelős alumíniumatomok környezete sérült, tetraédes koordinációjuk feltehetően trigonálissá alakult. Rámutattunk arra, hogy a hierarchikus pórusszerkezetű katalizátor csak a nagy molekulák átalakításában mutat szelektivitásbeli különbséget a kiindulási mikropórusos zeolithoz képest.

A mezopórusos SBA-15-be beépültek ugyan a szintéziselegyhez adott zeolitkristályok, viszont a rendezett mezopórusok képződése visszaszorult.

*Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences

IRODALOMJEGYZÉK

1. Kollár M, Mihályi RM, Valyon J
Preparation and characterization of micro/mesoporous composites from delaminated zeolite MCM-22 precursors having different crystallite size
In: 6th International Mesostructured Materials Symposium, Namur, Belgium, (2008)
2. Mihályi RM, Kollár M, Kolev Y, Mavrodinova V
The effect of mesopore formation on the acidity and catalytic behavior of zeolite ZSM-5
In: Advanced Micro- and Mesoporous Materials (Eds.: Hadjiivanov K, Valtchev V, Mintova S, Vayssilov G), Heron Press, Sofia, (nyomdában)
3. Kollár M, Mihályi RM, Kolev Y, Mavrodinova V
1,2,4-Trimethylbenzene transformation over hierarchical catalyst assembled of delaminated zeolite MCM-22 precursor and mesoporous MCM-41
In: Proceedings of 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium, Sorrento (2010)
3. Kollár M, Mihályi RM, Kolev Y, Mavrodinova V
Transformation of alkyl aromatics over delaminated MCM-22 zeolites and their composites with mesoporous MCM-41 silicate
APPLIED CATALYSIS A (elfogadva)

OKTÁNSAV SZELEKTÍV HIDROGÉNEZÉSE OKTILALKOHOLLÁ AMORFIZÁLT ZEOLITHORDOZÓS Cu ÉS CuIn KATALIZÁTOROKON

Harnos Szabolcs, Onyestyák György, Valyon József

A fosszilis energiaforrások fogyásával egyre kényszerítőbb az újratermelő biomassza felhasználása vegyi termékek, ill. motorhajtó-anyagok termelésére. Ezt jelzi a kapcsolódó kutatás eredményeiről beszámoló közlemények számának robbanásszerű növekedése. A biomassza-feldolgozás ma még lényegében a kőolaj finomítói technológiákra, katalitikus eljárásokra épül. A biomassza és a kőolaj sokban különböző nyersanyag, ezért feldolgozásuk új eljárásokat, egyes eljárási lépésekben új katalizátorokat igényel. A biomassza eredetű olajok (növényolaj, pirolízis olaj) heteroatom tartalma (O és/vagy N) nagy. A bio-olajok motorhajtó-anyaggá alakításának egyik lehetséges módja az olaj heteroatom tartalmának lényeges csökkentése, üzemanyag jellemzőinek javítása hidrogénező finomítással.

A tagállamokat az EU-direktívák arra ösztönzik, hogy Diesel-üzemanyag igényük növekvő részét növényi olajokból és trigliceridekből állítsák elő. Ugyanakkor már több mint egy fél évszázada a zsíralkoholok előállítása is trigliceridekből történik. Az alkoholok előállítására alkalmazott hatékony, de krómtartalmú katalizátorok kiváltása toxikus fémeket tartalmazó katalizátorral már régóta napirenden van. A bemutatásra kerülő munka célja alkoholok előállítása volt karbonsavak szelektív katalitikus redukálásával. A karbonsav molekulatömegétől függően a termék alkohol lehet hosszú szénláncú zsíralkohol vagy rövid szénláncú, motorhajtó-anyagként hasznosítható alkohol. A zsíralkoholok előállításának nyersanyaga a növényolaj, míg az alkohol üzemanyag nyersanyaga a lignocellulóz gyors pirolízise során keletkező, karbonsavakban gazdag bio-olaj.

Vizsgálataink eredményeképp megállapítottuk, hogy kétértékű rézkationokat tartalmazó, alacsony Si/Al-arányú szintetikus zeolitokból (A, X, P) hidrogénes redukáláskor rézrészecskéket finom eloszlásban tartalmazó amorf alumino-szilikát katalizátorok jönnek létre. A karbonsavak katalitikus redukálását átáramlásos csőreaktorban modellvegyületként oktánsavat alkalmazva vizsgáltuk. Hidrogén/oktánsav elegyben, 21 bar össznyomáson, 330-380 °C-os hőmérséklet-tartományban a sav aldehiddé, majd alkohollá redukálódott. A szilikát-hordozó textúráját, a rézklaszterek szerkezetét, a katalizátor aktivitását és szelektivitását az határozta meg, hogy a röntgenamorf katalizátor milyen (Cu-zeolit)-katalizátor prekursorból képződött. A szelektivitásban megnyilvánuló különbségek következhetnek az amorf hordozók eltérő savasságából, de eredhetnek a zeolit eredeti szerkezetére visszavezethető egyéb tulajdonságból is.

Az alkohol dehidratálódása olefinekké a reakciókörülmények (térsebesség, H₂ parciális nyomások, hőmérséklet) alkalmas megválasztásával, illetve a katalizátor módosításával, például módosító adalékként indium-oxidot használva volt visszaszorítható. Noha az indium-oxid adalék redukálódása nem volt teljes, hatására a redukált katalizátorban új fémfázisok, Cu₂In és In jelentek meg. Az aktivitás, a szelektivitás és a katalizátorszerkezet összefüggéseinek vizsgálatával tovább foglalkozunk.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Harnos Sz, Onyestyák Gy, Valyon J, Hegedűs M, Károly Z
Selective reduction of caprylic acid to octanol over Cu and InCu/aluminosilicate catalysts
In: Proceedings of the 10th Pannonian International Symposium on Catalysis, Kraków,
2010 (Eds.: Derewinski M, Sulikowski B, Wegrzynowicz A), Polish Zeolite Association,
2010, pp 334-341.
2. Harnos Sz, Onyestyák Gy, Kalló D
Bio-gasoil from sunflower oil over partly reduced catalysts.
JOURNAL OF FUEL PROCESSING TECHNOLOGY (benyújtva)