

# **KUTATÓKÖZPONTI TUDOMÁNYOS NAPOK**

**2006.**

**ELŐADÁSÖSSZEFOGLALÓK**



## Tartalom

### **BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ**

		oldalszám
<u>Dalicsek Zoltán</u> , Soós Tibor	Visszanyerhető fluoros CBS-katalizátorok alkalmazása ketonok aszimmetrikus redukciójában	5.
<u>Tatai János</u> , Fügedi Péter	Új szintézisstratégia heparin oligoszacharidok előállítására	7.
<u>Sabrina Boutefnouchet</u> , Eszter Gács-Baitz, István Moldvai	Synthesis of new polyhydroxylated sugar-mimics as glycosidases inhibitors	9.
<u>Moldvai István</u> , Baitz-Gács Eszter, Temesvári-Major Eszter, Kari Rissanen, Pápai Imre, Ruso Lucca, Szántay Csaba	A (+)-lizergsav észtereinek váratlan reakciója. Dimerek képződése és szerkezetük tisztázása	11.
<u>Nagy Ildikó</u> , Hajós György, Riedl Zsuzsanna, Molnár József, Jemnitz Katalin	Új tetrazolildienilfenotiazinok szintézise, átalakítása és biológiai aktivitása	13.
<u>Palkó Roberta</u> , Riedl Zsuzsanna, Messmer András, Hajós György	Kéntartalmú ikerionokkal végzett átalakítások: szintézis és cikloaddíció	15.
<u>Filák László</u> , Riedl Zsuzsanna, Egyed Orsolya, Hajós György	Új, izokinolinnal kondenzált heterociklusokhoz vezető átalakítások	17.
Sipos Ferenc, <u>Sági Gyula</u> , Bajor Zoltán	Bázis-módosított PNS-monomerek szintézise	19.
<u>Fitos Iona</u> , Visy Júlia, Zsila Ferenc, Mádý György, Simonyi Miklós	Imatinib szelektív kötődése humán szérum $\alpha_1$ -savas glikoprotein genetikai variánsain	21.
<u>Molnár Tünde</u> , Emri Zsuzsa, Simon-Trompler Edit, Palkovits Miklós, Kardos Julianna	Szukcinát hatása baclofen-független gamma-hidroxi-vajsav receptorokra a <i>Nucleus Accumbens</i> -ben	23.
<u>Kaleta Zoltán</u> , Soós Tibor	Fluoros Lawesson-reagens előállítása és használata	25.

### **ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI SZEKCIÓ**

<u>Móczó János</u> , Dányádi Livia, Renner Károly, Pukánszky Béla	Mikromechanikai deformációs folyamatok faliszt töltőanyagot tartalmazó polimer kompozitokban	29.
<u>Menyhárd Alfréd</u> , Varga József, Pozsgay Tünde	$\beta$ -Gócképző parciális oldódása polipropilén ömledékben	31.
<u>Károly Zoltán</u> , Szépvölgyi János	Égetőműi pernyék üvegesítése ívplazmával	33.
<u>Pálfı Viktória</u> , Iván Béla	Karboxil végű poliizobutilének szintézise láncvégi kettős kötések ozonolízisével	35.

## SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ

<u>Nagy Nóra Veronika</u> , Fülöp Ferenc, Tóth Gábor, Plánkáné Szabó Terézia, Rockenbauer Antal, Korecz László	Koordinációs módok és konformációs egyensúlyok kétdimenziós ESR-spektroszkópiái vizsgálata aliciklusos $\beta$ -aminosav származékok réz(II) komplexeinél	39.
<u>Pál Krisztina</u> , Kállay Mihály, Kubinyi Miklós, Vidóczy Tamás, Gottfried Grabner	Indolinszármazékok fluoreszcencia lecsengési dinamikája	41.
Bakó Imre	Szén-monoxid adszorpciójának, valamint szén- monoxid és oxigén koadsorpciójának vizsgálata Rh(111) felületen elméleti számítások segítségével	43.
Tárkányi Gábor, <u>Király Péter</u> , Megyes Tünde, Pálincás Gábor, Deák Andrea	Arany-makrociklusok szerkezetvizsgálata $^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ - és $^{31}\text{P}$ -NMR spektroszkópiás módszerekkel	45.
<u>Szalontai Gábor</u> , Besenyey Gábor, Párkányi László	Térszerkezeti vizsgálatok a fémorganikus kémiában. Pd-Pd és Pd-Pt dimer komplexek $^{31}\text{P}$ -NMR és $^{31}\text{P}$ - MAS spektrumai	47.
<u>Bencsura Ákos</u> , Simon Ágnes, Kardos Julianna	Glutaminsav transzporter farmakofór modellezése célfehérje-szerkezet alapján	49.
<u>Tőke Orsolya</u> , Tugyi Regina, Uray Katalin, Hudecz Ferenc	Mucin fehérjékből származtatott szintetikus peptid- epitópok vizsgálata NMR-spektroszkópiával	51.
Demeter Attila	Kettős lumineszkáló komplexek: a kis növéssű óriások	53.

## FELÜLETKÉMIAI ÉS KATALÍZIS SZEKCIÓ

<u>Margitfalvi József</u> , Tompos András, Hegedűs Mihály	Au/MgO katalizátorok módosítása és optimalizálása kombinatorikus módszerekkel	57.
<u>Tompos András</u> , Hegedűs Mihály, Margitfalvi József, Jose Luis G. Fierro	Pd-Pt-Au/CeO <sub>2</sub> metán oxidációs katalizátorok vizsgálata kemisorpció és spektroszkópiai módszerekkel	59.
<u>Lónyi Ferenc</u> , Valyon József	NO szelektív katalitikus redukálása metánnal Co-, Co,Pt- és H-mordenit katalizátoron	61.
<u>Tálás Emília</u> , Margitfalvi József, Kristyán Sándor	„Merev vázas” cinchona alkaloid királis módosítók sajátságos viselkedése piroszőlősav- etilészter hidrogénezésében	63.
<u>Gergely András</u> , Telegdi Judit, Kármánné Herr Franciska, Kálmán Erika	Szén nanocsövek módosítása	65.

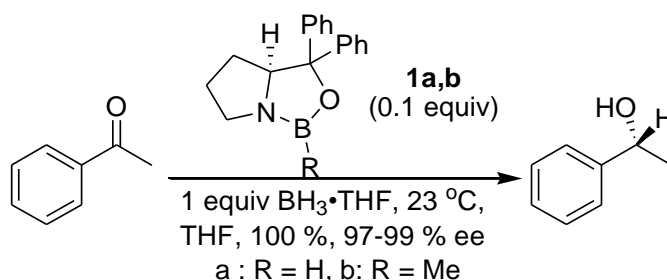
## **BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ**



# VISSZANYERHETŐ FLUOROS CBS-KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA KETONOK ASZIMMETRIKUS REDUKCIÓJÁBAN

Dalicsek Zoltán, Soós Tibor

Napjainkban királis szekunder alkoholok előállításához a királis oxazaborolidin jelenlétében végzett enantioszelektív borános keton redukciók használatosak. Az irodalomban említett számos katalizátor közül a (Corey EJ et al, J. Am. Chem. Soc. 109, 5551 (1987); Corey EJ et al, J. Am. Chem. Soc. 109, 7925 (1987)) által előállított CBS-katalizátor (**1**) rendelkezik a legjobb enantioszelektivitással és kitermeléssel:



Számos polimerkötött heterogén analógot szintetizáltak és tanulmányoztak reakció körülmények egyszerűsítése és a katalizátor könnyebb visszanyerhetőségének érdekében.

Célunk olyan fluoros oxazaborolidin alapú származékok fejlesztése volt, amelyek mellett, hogy magas termeléssel és jó enantioszelektivitással működnek, visszanyerhetőek is. Számos fluoros difenil-prolinol származékot előállítottunk, valamint kifejlesztettük az aktív katalizátorok in situ előállításának módszerét [1]. E módszer számos előnnyel rendelkezik: nem szükséges a katalizátor előzetes gyűrűzárási reakciója, működőképes homogén fázisban is, nagymértékű enantioszelektivitást biztosít, a katalizátor fluoros SPE, C18 SPE vagy folyadék-folyadék extrakcióval könnyen elválasztható a reakciótermékektől, és szinte teljes mértékben visszanyerhető. A fluoros katalizátor szintézisének módszerét, valamint az aszimmetrikus redukciókban való használatát összegezzük az előadásban.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Dalicsek Z, Pollreisz F, Gömörly Á, Soós T  
Recoverable fluorous CBS methodology for asymmetric reduction of ketones  
Organic Letters, 7 (15) : 3243-3246 (2005)

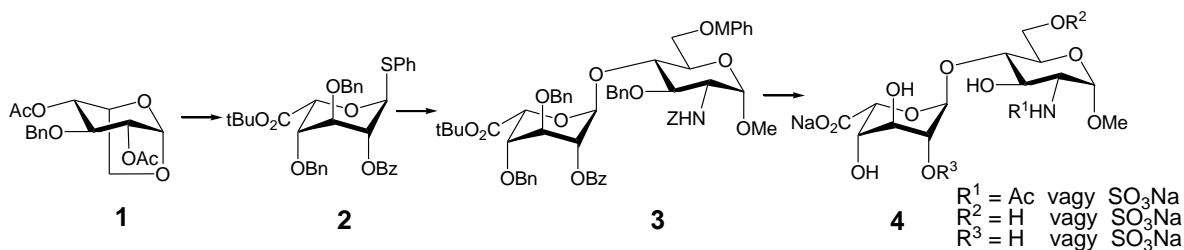
# ÚJ SZINTÉZISSTRATÉGIA HEPARIN OLIGOSZACHARIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Tatai János, Fügedi Péter

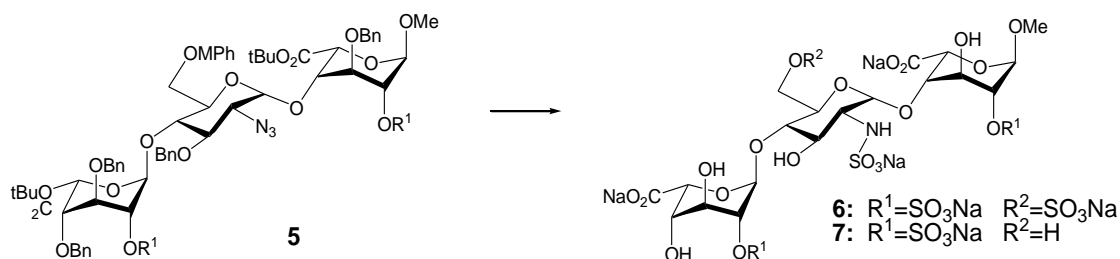
A heparin-fehérje kölcsönhatások tanulmányozásához szükséges homogén szerkezetű heparin oligoszacharidokhoz csak kémiai szintézissel juthatunk. Az egyes heparinkötő fehérjék oligoszacharid ligandumainak meghatározásához olyan szintézismódszerek szükségesek, melyekkel egy szintézisben nem egyetlen, hanem nagyszámú célvegyület állítható elő.

E célra ortogonális védőcsoportok használatán alapuló szintézisstratégiát dolgoztunk ki. Ebben a stratégiában azokba a pozíciókba, amelyek a végtermékekben szulfátcsoportokat tartalmazhatnak, egymástól függetlenül, szelektíven eltávolítható védőcsoportokat alkalmazunk. Az egyes ortogonális védőcsoportok szelektív eltávolítását követő szulfatálás révén egyetlen központi termékből számos végtermék állítható elő.

Kutatócsoportunkban heparin oligoszacharidok szintézisére új L-iduronsav glikozil donort (2) vezetünk be. A vegyület előállítását az 1 1,6-anhidro-származék tiolízisén keresztül sztereospecifikusan valósítottuk meg. A szintetizált L-iduronsav tioglikoziddal glikozilezve, az irodalomban közöltekkel ellentétben, kitűnő termeléssel állítottuk elő a 3 *p*-metoxifenil és benzoil ortogonális védőcsoportokat tartalmazó diszacharidot. A védett származékból kiindulva nyolc heparin diszacharidot szintetizáltunk (4).



Védőcsoportstratégiánk kiterjesztésével az 5 védett oligoszacharidból előállítottuk a leginkább tanulmányozott savas és bázikus fibroblast növekedési faktorok feltételezett minimális heparin ligandumait (6 illetve 7) is.



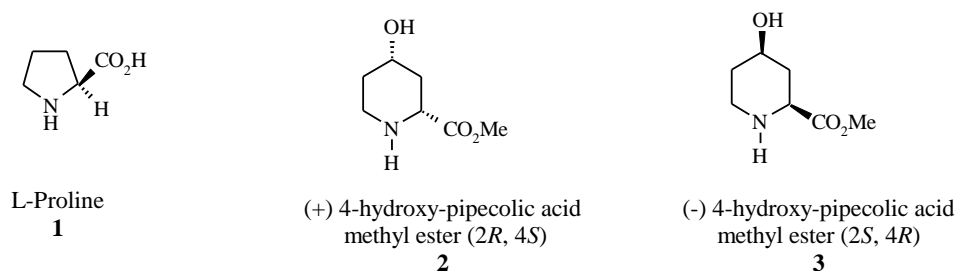




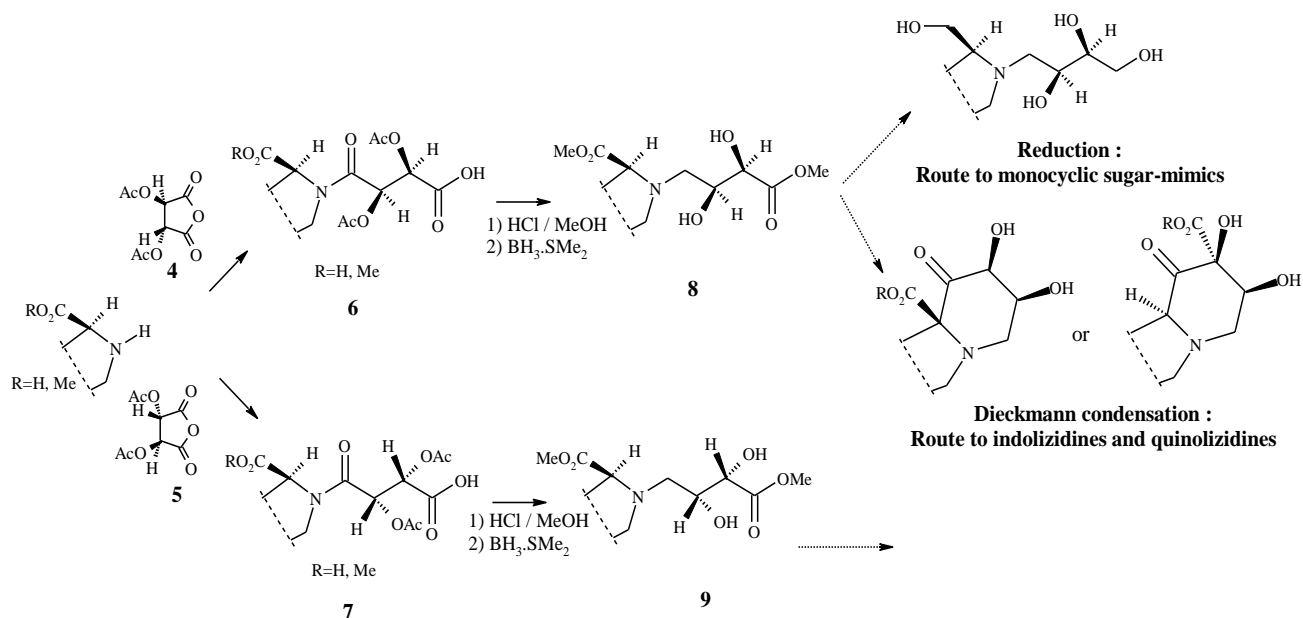
# SYNTHESIS OF NEW POLYHYDROXYLATED SUGAR-MIMICS AS GLYCOSIDASES INHIBITORS

S. Boutefnouchet, E. Gács-Baitz, I. Moldvai

Natural polyhydroxylated alkaloids and their synthetic analogs are now well known as glycosidases inhibitors, as they are sugar-mimics, blocking access to the active site of the enzyme. Our goal was to elaborate a short enantioselective route to monocyclic and bicyclic polyhydroxylated sugar-mimics, starting from  $\alpha$ -amino-acids: L-proline (**1**), and 4-substituted piperolic acid methyl ester enantiomers [**2**: (2*R*,4*S*), **3**: (2*S*,4*R*)].



A chiral polyhydroxylated chain was introduced using (+)- and (-)-tartaric acid derivatives **4** and **5** affording polyhydroxylated *N*-acylated acids **6** and **7**. Esterification and acidic hydrolysis, followed by reduction using  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  solution, gave diesters **8** and **9**, which could be either totally reduced into monocyclic sugar-mimics, or *via* a Dieckmann condensation could lead to indolizidine and quinolizidine compounds.

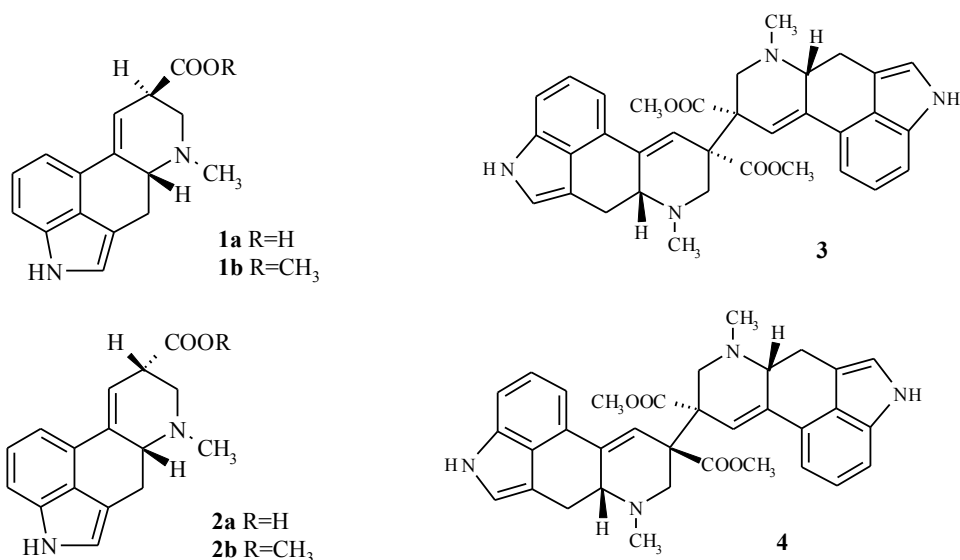




# A (+)-LIZERGSAV ÉSZTEREINEK VÁRATLAN REAKCIÓJA. DIMEREK KÉPZŐDÉSE ÉS SZERKEZETÜK TISZTÁZÁSA

Moldvai István, Baitz-Gács Eszter, Temesvári-Major Eszter, Kari Rissanen\*, Pápai Imre,  
Ruso Lucca\*, Szántay Csaba

Az ergolinvázas alkaloidok kémiájában a (+)-lizergsvav (**1a**) központi szerepet játszik. Magát a (+)-lizergsvavat 1934-ben izolálták először tiszta formában, s legegyszerűbb származékát a metilészteret (**1b**) még ebben az évben előállították. A természetes (+)-lizergsvav C(8) izomerizációjával az izolizergsvavat (**2a**), s észterezéssel ez utóbbi metilészterét (**2b**) is előállították 1936-ban. A vizes metanolos forralással kiváltott izomerizációt sokáig a 9,10 kettőskötés reverzibilis migrációjával magyarázták, s csak 1949-ben sikerült kimutatni, hogy valójában C8-epimerizáció révén valósul meg.



Míg **1a** és **2a** közel valamennyi származéka C8 epimerizáció révén az említett egyensúlyi izomer elegyet szolgáltatja a legtöbb oldószerben, vizsgálataink egy eddig nem tapasztalt új átalakulásra mutattak rá. Ha **1b** metilészteret metanolos oldatban (16 óra reflux, vagy 40 °C 2 nap vagy 1 hét szobahőmérséklet) reagáltatjuk, a **3** és **4** dimerek elegyét kapjuk (68%). A két sztereoizomer dimert oszlopkromatográfia segítségével elválasztottuk (**3**: 30%; **4**: 12%), szerkezetüket NMR-technikával meghatároztuk. A nagyobb mennyiségben keletkező izomer szerkezetét krisztallográfiai méréssel igazoltuk. A dimerek keletkezésére vizsgálataink alapján racionális reakció utat javasoltunk.

\*University of Jyväskylä, Department of Chemistry, Finland

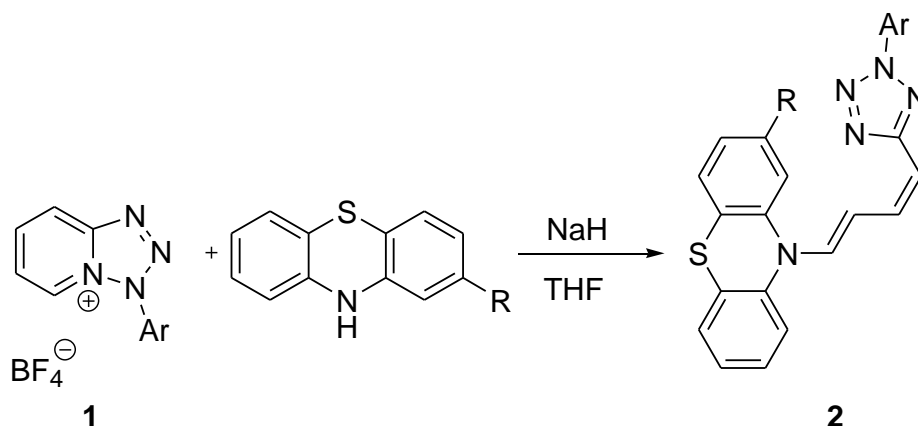


# ÚJ TETRAZOLILDENILFENOTIAZINOK SZINTÉZISE, ÁTALAKÍTÁSA ÉS BIOLÓGIAI AKTIVITÁSA

Nagy Ildikó, Hajós György, Riedl Zsuzsanna, Molnár József\*, Jemnitz Katalin

A kemoterápia során jelentős problémát okoz, hogy a multidrog-rezisztencia efflux (MDR) pumpa kipumpálja a tumoros sejtekből az alkalmazott gyógyszert. Számos kutatócsoport foglalkozik olyan vegyületek vizsgálatával, amelyek az MDR efflux pumpát gátolják, így növelve a kemoterápia hatásfokát. Azt találták, hogy fenotiazin-csoport jelenléte a molekulában számottevő hatást gyakorolt az effluxpumpa gátlásában.

Kutatócsoportunkban jól járható szintézisutat dolgoztunk ki hetarildiének előállítására. Ez a módszer lehetőséget teremtett tetrazolildienilfenotiazinok (2) szintézisére tetrazolopiridínium sók (1) gyűrűfelfnyitási reakciójával. Az új vegyületek biológiai vizsgálata, mint potenciális multidrogrezisztencia-gátló szerek, ígéretes eredményhez vezettek néhány származék esetében [1].



Az előadásban a szintetizált tetrazolildienilfenotiazinok (2) redukzív továbbalakításáról, valamint a biológiai vizsgálatok eredményeiről is beszámolunk.

\* Szegedi Egyetem, Orvosi Mikrobiológiai Tanszék

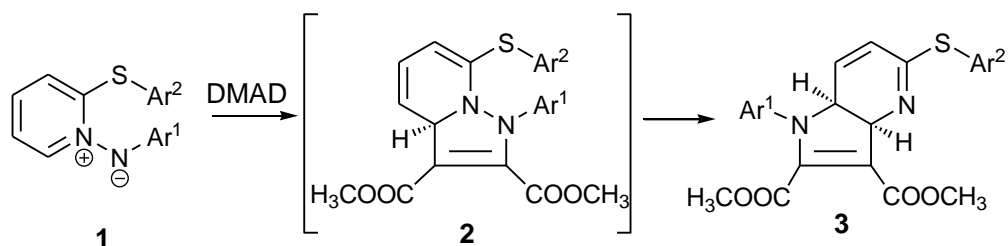
## IRODALOMJEGYZÉK

1. Nagy I, Riedl Zs, Hajós Gy, Messmer A, Gyémánt N, Molnár J  
Synthesis of new tetrazolyldienylphenothiazines as potential multidrug resistance  
inhibitory compounds  
Arkivoc, 177-182 (2004)

# KÉNTARTALMÚ IKERIONOKKAL VÉGZETT ÁTALAKÍTÁSOK: SZINTÉZIS ÉS CIKLOADDÍCIÓ

Palkó Roberta, Riedl Zsuzsanna, Messmer András, Hajós György

Korábbi kutatásaink során jól járható szintézis utat dolgoztunk ki kéntartalmú piridinvázú ikerionok (pl. **1**) előállítására [1]. Ezek az új ikerionok megfelelő dipolarofilek jelenlétében 1,3-dipólként vettek részt cikloaddíciós reakciókban, és új, piridinnel kondenzált gyűrűvázú származékokat szolgáltattak [2].



Néhány esetben azt észleltük, hogy bár a várt cikloaddíció valóban végbemegy (pl. az **1** ikerion és acetiléndikarbonsav-dimetilészter – “DMAD” – reakciójakor a pirazollal kondenzált **2** biciklus keletkezik), spontán további átalakulás zajlik le, és gyűrűtranszformáció eredményeként a pirrollal kondenzált **3** gyűrűváz jön létre. A **2** → **3** reakció mechanizmusára [1,5]-szigmatróp átrendeződést feltételezünk.

Az ikerionos modellvegyületek és a dipolarofilek további kiterjesztése számos új átrendeződéssel járó átalakulás megfigyeléséhez vezetett. A jelen előadás ezek kísérleti részleteit ismerteti és az észlelt reakciók lehetséges mechanizmusát elemzi.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Messmer A, Kövér P, Riedl Zs, Gömöry Á, Hajós Gy  
Synthesis of new stable arylthiopyridinium N-arylimide zwitterions. Part 20: Fused azolium salts  
Tetrahedron, 58 : 3613-3618 (2002)
2. Riedl Zs, Kövér P, Soós T, Hajós Gy, Egyed O, Fábán L, Messmer A  
Unexpected ring transformation to pyrrolo[3.2-b]pyridine derivatives. Fused azolium salts. 22  
Journal of Organic Chemistry, 68 (14) : 5652-5659 (2003)



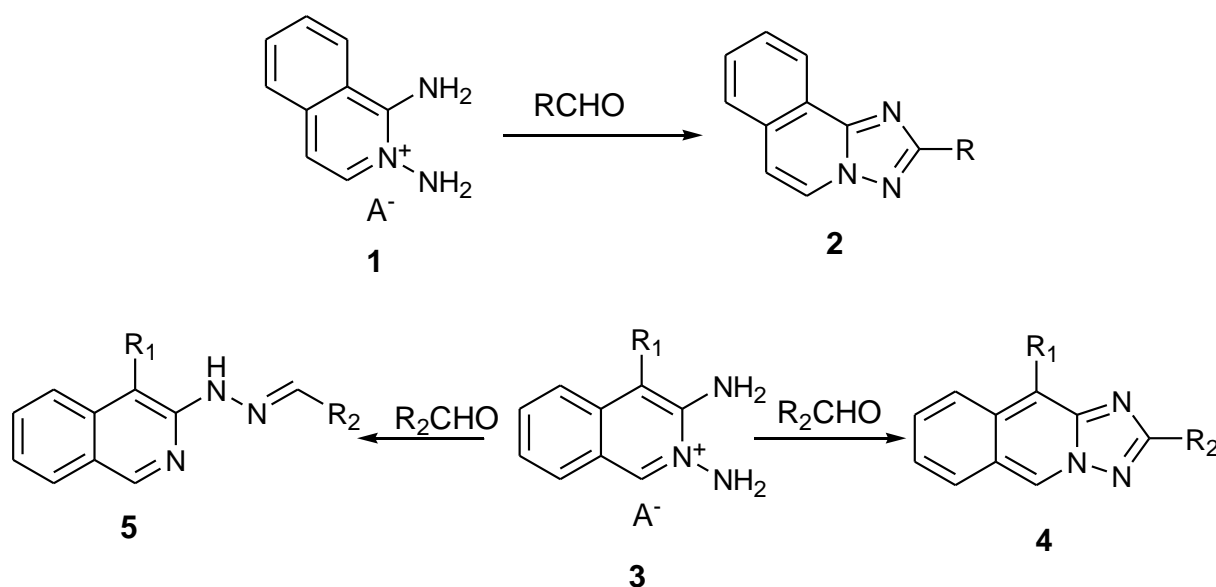


# ÚJ, IZOKINOLINNAL KONDENZÁLT HETEROCIKLUSOKHOZ VEZETŐ ÁTALAKÍTÁSOK

Filák László, Riedl Zsuzsanna, Egyed Orsolya, Hajós György

Korábban leírtuk, hogy 1-amino-izokinolinokból állítottunk elő 1,2-diamino-izokinolínium sókat (**1**). E sók aldehidekkel reagálva, bázis jelenlétében izokinolinnal kondenzált triazolokat szolgáltattak. A módszer általánosíthatónak bizonyult, és a **2** gyűrűváz számos származékának előállítását tette lehetővé [1].

E kutatásokat folytatva 3-amino-izokinolínium sókat (**3**) állítottunk elő [2], majd aldehidekkel reagáltattuk őket a korábban már leírt módon. Így előállítottuk az **4** s-triazolok származékait, azonban néhány esetben **5** hidrazonok képződtek főtermékként.



Néhány származék esetében <sup>15</sup>N izotópjelzett izokinolinvegyületekből kiindulva is megismételtük a reakciókat, a keletkezett termékek szerkezetét pedig HMBC mérésekkel igazoltuk. A kísérleti adatokból arra következtettünk, hogy az **5** hidrazon Dimroth-átrendeződés következtében alakul ki.

Az előadás e váratlan termék és az izokinolinnal kondenzált s-triazolok képződésének mechanizmusát tárgyalja.

## IRODALOMJEGYZÉK

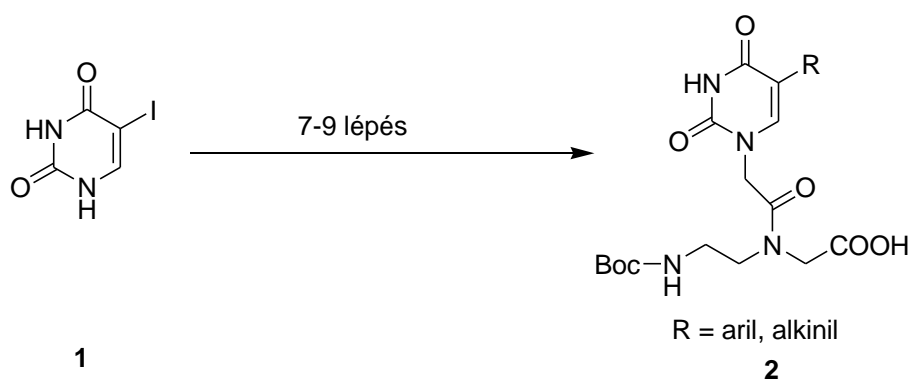
1. Hoang CN, Riedl Zs, Timári G, Hajós Gy, Schantl JG  
A convenient synthesis of 2-substituted [1,2,4] triazolo-[1,5-*a*]quinolines and [1,2,4]triazolo [5,1-*a*]isoquinolines  
Arkivoc, 1060-1070 (2001)
2. Messmer A, Hajós Gy  
Linearly fused isoquinolines. Positional effect of substitution on equilibrium of tetrazole-azide systems - anomalous behavior in trifluoroacetic-acid  
Journal of Organic Chemistry, 46 (5) : 843-846 (1981)

## BÁZIS-MÓDOSÍTOTT PNS-MONOMEREK SZINTÉZISE

Sipos Ferenc, Sági Gyula, Bajor Zoltán

A természetes nukleinsavak cukor-foszfát váza helyett az N-(2-aminoetil)glicin gerincet tartalmazó peptid-nukleinsavak (PNS-ek), 1991-es felfedezésük óta, a legígéretesebb DNS-analógok közé tartoznak, mivel rendkívül stabil komplexeket képeznek DNS-sel és RNS-sel, másrészt teljesen rezisztensek a nukleinsavakat hasító enzimekkel (exo- és endonukleázok) szemben. Az említett előnyös tulajdonságok miatt terápiás, de különösen géndiagnosztikai szerekként (pl. mikrochipekben) alkalmasak a DNS-hasonmások helyettesítésére.

Mivel korábbi vizsgálatok alapján kiderült, hogy oligonukleotidokban a timidin és a dezoxicitidin helyettesítése a megfelelő 5-aril- vagy 5-alkinil-pirimidin nukleozidokkal a duplexstabilitás növelése mellett a bázishiba felismerő képességet is növeli, ezért célul tűztük ki az analóg PNS-származékok szintézisét tulajdonságaik tanulmányozása céljából. A tervezett módosított PNS-oligomerek szilárd fázisú szintéziséhez szükséges 5-szubsztituált-uracil bázisokat tartalmazó PNS-építőegységek (**2**) szintézisét 5-jód-uracilból (**1**) kiindulva, különböző Pd-katalizált keresztkapcsolási reakciók alkalmazásával valósítottuk meg:



5-szubsztituált-uracil PNS monomerek szintézise

Megállapítottuk, hogy bizonyos 5-aril származékok szintézise a megfelelő aril-tributilón reagensek felhasználásával (Stille-kapcsolások) a bázisrészben védetlen 5-jód-uracil PNS-monomerből kiindulva is jó termeléssel végrehajtható. Ugyanakkor a Suzuki- és Sonogashira-kapcsolások esetében, a nem kívánt laktim-laktám tautomerizáció kizárása céljából, az uracil-bázison N<sup>3</sup>-pmetoxibenzil-védőcsoportot tartalmazó kulcsintermedierből célszerű kiindulni.

## IRODALOMJEGYZÉK

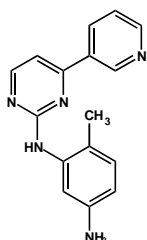
1. Bajor Z, Sági Gy, Tegye Zs, Ötvös L  
Synthesis, biophysical, and biochemical properties of PNA-DNA chimeras  
Nucleosides Nucleotides & Nucleic Acids 22 (5-8) : 1215-1217 (2003)
2. Bajor Z, Sági Gy, Tegye Zs, Kraicsovits F  
PNA-DNA chimeras containing 5-alkynyl-pyrimidine PNA units. Synthesis, binding  
properties, and enzymatic stability  
Nucleosides Nucleotides & Nucleic Acids, 22 (10) : 1963-1983 (2003)
3. Ötvös L, Sági Gy  
Daganatellenes antiszensz oligonukleotidok  
Magyar Onkológia, 48 (3) : 221-227 (2004)

# IMATINIB SZELEKTÍV KÖTŐDÉSE HUMÁN SZÉRUM $\alpha_1$ -SAVAS GLIKOPROTEIN GENETIKAI VARIÁNSAIN

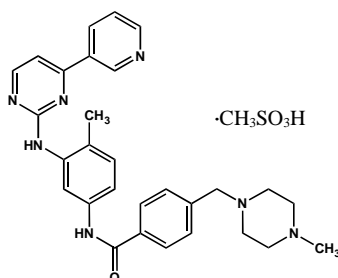
Fitos Ilona, Visy Júlia, Zsila Ferenc, Mády György, Simonyi Miklós

Az imatinib-mezilát (Glivec<sup>®</sup>, Novartis Pharma) szelektív tirozinkináz inhibitor, amit eredményesen alkalmaznak krónikus mieloid leukémia gyógyításában. Ismeretes erős szérumfehérje kötődése, amiben döntő szerepet tulajdonítanak az  $\alpha_1$ -savas glikoproteinnak (AGP), egy minor, akut fázisú plazmakomponensnek. Az erős kötődés befolyásolja a szer hatáserősségét és más gyógyszerekkel mutatott interakcióit. Az AGP kémiaiilag nem egységes fehérje, genetikai heterogenitás jellemzi, a variánsok gyógyszerkötő sajátságai eltérőek. Korábban több gyógyszermolekula kötődésvizsgálatában szelektív kötődést mutattunk ki. Vizsgálati módszert dolgoztunk ki valamelyik genetikai variánson szelektíven indukált CD-jelet adó jelzőanyag alkalmazására.

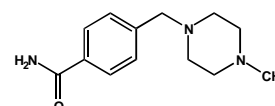
Imatinib kötődési sajátságait és a kötődési interakciók lehetőségét vizsgáltuk AGP kromatográfiásan szeparált két fő genetikai variánsán („F1-S” és „A”) többféle módszer alkalmazásával (ultraszűrés, dialízis, UV/VIS-CD és fluoreszcencia spektroszkópia). A kötődésben fontos szerepet játszó molekularészek azonosítása céljából két fragmens vegülettel (Vichem Chemie Ltd., Budapest) is végeztünk vizsgálatokat.



Fragmens 1



Imatinib-mezilát



Fragmens 2

Eredményeink szerint az imatinib kötődése a két genetikai variánson nagyon eltérő. A nagy affinitású kötődés ( $K = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ) döntően az F1-S variánshoz rendelhető. Ez a kötődés specifikus spektrális változásokkal jár, amelyekből a kötött ligand királis konformációjára és hidrofób mikrokörnyezetére lehet következtetni. A specifikus fehérjekötődésben az imatinib aromás gyűrűinek hidrofób kölcsönhatása és az amidcsoport H-kötése játszhat szerepet. Farmakológiailag releváns kötődési interakció lehetősége az F1-S variánsra valószínűsíthető.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Fitos I, Visy J, Zsila F, Mády Gy, Simonyi M  
Selective binding of imatinib to the genetic variants of human  $\alpha_1$ -acid glycoprotein  
Biochemical Pharmacology (benyújtva)
2. Fitos I, Visy J, Zsila F, Bikádi Zs, Mády Gy, Simonyi M  
Specific ligand binding on genetic variants of human alpha(1)-acid glycoprotein  
studied by circular dichroism spectroscopy  
Biochemical Pharmacology, 67 (4) : 679-688 (2004)
3. Hazai E, Visy J, Fitos I, Bikádi Zs, Simonyi M  
Selective binding of coumarin enantiomers to human  $\alpha_1$ -acid glycoprotein genetic  
variants  
Bioorganic & Medicinal Chemistry, 14 : 1959-1965 (2006)
4. Visy J, Fitos I, Mády Gy, Üрге L, Krajcsi P, Simonyi M  
Enantioselective plasma protein binding of bimoclomol  
Chirality, 14 : 638-642 (2002)
5. Visy J, Fitos I, Mády Gy, Simonyi M, Klebovich I  
Plasma protein binding of deramciclane in diferent species  
Pharmaceutical Science, 2 : 314-318 (1996)

## SZUKCINÁT HATÁSA BACLOFEN-FÜGGETLEN GAMMA-HIDROXI-VAJSAV RECEPTOROKRA A *NUCLEUS ACCUMBENS*-BEN

Molnár Tünde, Emri Zsuzsa, Simon-Trompler Edit, Palkovits Miklós\*, Kardos Julianna

A gamma-hidroxi-vajsav (GHB) szervezetünkben is előforduló anyag, a gamma-amino-vajsav (GABA) metabolitja. Napjainkban leginkább, mint függőséget okozó anyag ismert. Számos agyterületen a GHB saját specifikus receptorral (GHBR) rendelkezik, illetve a GABA<sub>B</sub> receptor (GABA<sub>B</sub>R) gyenge agonistájaként írták le. A *Nucleus Accumbens* (NA) az addikció kialakulásának központi agyterülete, ahol a GHBR jelenlétét már kimutatták, ám a kötőhelyek farmakológiai jellemzése és a GHB-sejtekre gyakorolt hatása még ismeretlen. Ezért vizsgáltuk: a [<sup>3</sup>H]GHB-kötődés farmakológiai profilját patkány előagyi és humán NA-mintákból készített szinaptikus membrán preparátumokban, valamint a GHB és a szukcinát hatását NA-sejtek intracelluláris Ca<sup>2+</sup>-ion koncentrációjára ([Ca<sup>2+</sup>]<sub>i</sub>) GABA<sub>B</sub> receptorokat nem tartalmazó (GABA<sub>B</sub>R1 KO) egerekből frissen izolált agyszeletekben.

A leszorítási kísérletekben a [<sup>3</sup>H]GHB specifikus kötődését jelöletlen GHB, szukcinát, GHBR-antagonista NCS-382, valamint GABA<sub>B</sub>R-ligandumok (agonista: (*R*)-baclofen, antagonistá: CGP 55845) jelenlétében vizsgáltuk. A patkányból izolált szinaptikus membránpreparátum GHBR-kötőhelyét  $K_{i,NCS-382}=1,2\pm 0,2$  μM,  $K_{i,GHB}=1,6\pm 0,3$  μM és  $K_{i,SZUKCINÁT}=212\pm 66$  μM inhibíciós konstansok jellemezték. A GABA<sub>B</sub> receptor ligandumok a [<sup>3</sup>H]GHB-kötődést nem befolyásolták. Humán NA-ból készített szinaptikus preparátumban hasonló eredményeket kaptunk. A GHB és a szukcinát GABA<sub>B</sub>R1 KO egerek NA-sejtjeire gyakorolt hatását konfokális lézermikroszkóp segítségével követtük. A sejt-permeabilis Ca<sup>2+</sup>-ion indikátorfestékekkel (Fluo-4) jelzett szeletekben mindkét vegyület növelte a [Ca<sup>2+</sup>]<sub>i</sub> szintet. Ezt a [Ca<sup>2+</sup>]<sub>i</sub> emelkedést az NCS-382 nem gátolta és az (*R*)-baclofen is hatástalannak mutatkozott.

Eredményeink alapján valószínűsíthető a GABA<sub>B</sub>R-független, szukcinát-szenzitív GHBR szerepe a GHB-függőség kialakulásában.

\*Neuromorfológiai Laboratórium, Semmelweis Egyetem-MTA, Budapest

Köszönetnyilvánítás: Wellcome Grant 068690/Z/02/Z, Center of Excellence on Biomolecular Chemistry QLK2-CT-2002-90436, MediChem2 1/A/005/2004 NKFP and OTKA F43567.



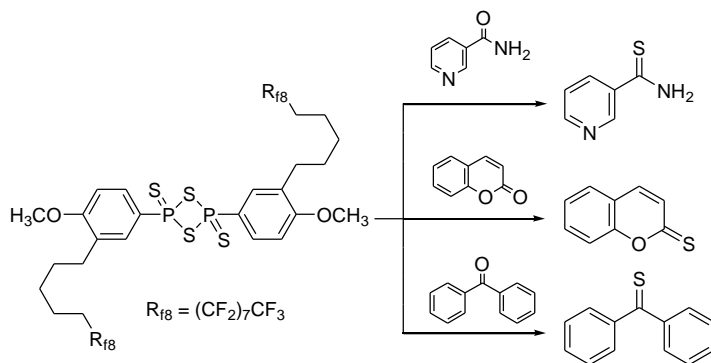
## IRODALOMJEGYZÉK

1. Molnár T, Emri Zs, Antal K, Crunelli V, Simon-Trompler E, Palkovits M, Kardos J  
A baclofen-insensitive gamma-hydroxybutyrate binding site in the nucleus accumbens  
Magyar Idegtudományi Társaság Találkozója, Pécs (2005) (poszter)
2. Molnár T, Fekete-Kúti E, Simon-Trompler E, Emri Zs, Palkovits M, Kardos J  
Baclofen független gamma-hidroxibutirát kötőhely ismertetése a nucleus accumbensben  
MTA KK Doktori Iskola, Tahi, (2005) (előadás)
3. Molnár T, Emri Zs, Simon-Trompler E, Palkovits M, Kardos J  
Characterisation of gamma-hydroxybutyrate binding sites in the nucleus accumbens  
Journal of Neurochemistry, 94 (Suppl. 2): 94 (2005) (poszter)
4. Molnár T  
Baclofen-független, szukcinát-érzékeny gamma-hidroxibutirát kötőhely ismertetése a nucleus accumbensben  
MTA KK, Szerves Kémiai Szemináriumok, Budapest (2005) (előadás)
5. Molnár T, Emri Zs, Palkovits M, Kardos J  
Characterisation of gamma-hydroxybutyrate binding site in human basal ganglia areas nucleus accumbens and globus pallidus  
International IBRO Workshop, Budapest (2006) (poszter)
6. Molnár T, Kútiné Fekete E, Kardos J, Simon-Trompler E, Palkovits M, Emri Zs  
Specifikus gamma-hidroxí vajsav (GHB) kötőhely farmakológiai jellemzése patkányban, humán Nucleus Accumbensben és Globus Pallidusban  
MTA KK, Neurokémiai Szemináriumok, Budapest (2006) (előadás)
7. Molnár T, Kútiné Fekete E, Kardos J, Simon-Trompler E, Palkovits M, Emri Zs  
Metabolic GHB precursor succinate binds to  $\gamma$ -hydroxybutyrate receptors: characterization of human basal ganglia areas Nucleus Accumbens and Globus Pallidus  
Journal of Neuroscience Research (2006) (nyomdában)

# FLUOROS LAWESSON-REAGENS ELŐÁLLÍTÁSA ÉS HASZNÁLATA

Kaleta Zoltán, Soós Tibor

A kéntartalmú szerves vegyületek fontos szerepet töltenek be mind hatóanyagként a gyógyszerkémiaiában, mind változatos reakcióiknak köszönhetően a preparatív kémiában. Előállításuk legtöbbször oxo-analógaikból történik, leggyakrabban a Lawesson-reagens alkalmazásával. A reakció egyedüli problémája, hogy a termék tisztításához szinte minden esetben kromatográfiát kell alkalmazni. Az általunk előállított fluoros Lawesson-reagens [1,2] erre a tisztítási problémára kínálnak megoldást. A perfluoros oldalláncoknak köszönhetően a reakcióelegyek tisztítása egyszerűen megoldható fluoros szilárd fázisú extrakció alkalmazásával.



Egyszerű és gyors tisztítás fluoros szilárd fázisú extrakció alkalmazásával

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Kaleta Z, Tárkányi G, Gömörly Á, Kálmán F, Nagy T, Soós T  
Synthesis and application of a fluorous Lawesson's reagent: Convenient chromatography-free product purification  
Organic Letters 8 (6): 1093-1095 (2006)
2. Kaleta Z, Makowski BT, Soós T, Dembinski R  
Thionation using fluorous Lawesson's reagent  
Organic Letters 8 (8): 1625-1628 (2006)



## **ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI SZEKCIÓ**



## **MIKROMECHANIKAI DEFORMÁCIÓS FOLYAMATOK FALISZT TÖLTŐANYAGOT TARTALMAZÓ POLIMER KOMPOZITOKBAN**

Móczó János, Dányádi Lívia\*, Renner Károly, Pukánszky Béla

Az utóbbi időkben rendkívül megnőtt a megújuló nyersanyagforrásból származó alapanyagok iránti érdeklődés. A faliszt és a többi természetes eredetű töltő- és erősítőanyag számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik, mint pl. kitűnő mechanikai tulajdonságok, könnyű hozzáférhetőség és elfogadható ár. A hátrányuk azonban, hogy a tulajdonságok a nyersanyagforrás eredetétől függően, valamint évről évre is széles tartományban változnak. A szálak rendkívül érzékenyek továbbá a nedvességre és keresztirányú szilárdságuk is kicsi. Amennyiben nagy töltőanyag-tartalmú kompozitot készítünk, a megfelelő adhéziót és a feldolgozhatóságot is biztosítani kell. A töltőanyag nagy szemcseméretének és kis felületi szabadenergiájának köszönhetően a komponensek között gyenge adhézió alakul ki. Ez külső terhelés hatására a határfelületek elválásához és a kompozit idő előtti tönkremeneteléhez vezet.

A munka célja, hogy megismerjük a PP/faliszt kompozitok szakítási és törési jellemzőit, valamint a legfontosabb tönkremeneteli folyamatokat. Akusztikus emisszió (AE) és térfogati deformáció (VOLS) módszerrel megpróbáltuk azonosítani ezeket a folyamatokat. A kompozitok szerkezetének tanulmányozására a törési felületekről elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket is készítettünk. A kompozitokban a komponensek közötti adhézió növelésére maleinsav-anhidriddel módosított polipropilént (MAPP) alkalmaztunk.

A mechanikai tulajdonságok vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a kompozitok merevsége növekszik a töltőanyag-tartalommal, a funkcionizált polimer típusa és mennyisége azonban nem befolyásolja különösebben a modulus értékét. A szakítási jellemzők nagymértékben függenek az alkalmazott MAPP típusától és mennyiségétől, a nagyobb molekulatömegű és kisebb funkcionizálású kapcsolóanyag használata előnyösebb a szilárdság és a törési ellenállás szempontjából egyaránt. A töltőanyag nagy szemcsemérete miatt a faliszt részecskék könnyen elválnak a PP mátrixtól, ami már kis deformációknál jelentős térfogatnövekedéshez, és a kompozit gyors tönkremeneteléhez vezet. Az adhézió növelése a faliszt szemcsék töréséhez vezet, ami szintén hozzájárul a kompozit tönkremeneteléhez. Nagy faliszttartalomnál a részecskék könnyen aggregálódnak, ami a szilárdság csökkenését eredményezheti.

\*BME Műanyag- és Gumiipari Tanszék, Budapest

## IRODALOMJEGYZÉK

- 1 Dányádi L, Renner K, Szabó Z, Nagy G, Móczó J, Pukánszky B  
Wood flour filled PP composites: adhesion, deformation, failure  
Polymers for Advanced Technologies (2006) (közlésre beküldve)

## **$\beta$ -GÓCKÉPZŐ PARCIÁLIS OLDÓDÁSA POLIPROPILÉN ÖMLEDÉKBEN**

Menyhárd Alfréd\*, Varga József\*, Pozsgay Tünde

Az izotaktikus polipropilén (iPP) napjaink egyik legnagyobb mennyiségben felhasznált tömegműanyaga. Polimorf tulajdonságú anyag, amelynek több kristálymódosulata ismert. A legnagyobb jelentősége a hagyományos feldolgozási körülmények között keletkező monoklin  $\alpha$ -módosulatnak van. Az iparban nagy ütésállósága miatt jelentős mennyiségben alkalmazzák a trigonális  $\beta$ -módosulatot ( $\beta$ -iPP). A kopolimerekben és degradálódott polipropilénben előforduló ortorombos  $\gamma$ -módosulatnak nincs ipari jelentősége. Nagy ütésállósága miatt a  $\beta$ -módosulat előállításával ennek az olcsó tömegműanyagnak bővíthetjük az alkalmazási területeit. A  $\beta$ -iPP előállítására az iparban szelektív heterogén gócképzőket alkalmaznak, melyek nagy hatékonyságú, egyes esetekben szerves bázisú anyagok. A  $\beta$ -gócképzők területén az irodalomban számos ellentmondás található. Ezért korábbi kutatásaink fő célja a  $\beta$ -gócképzők szelektivitásának és hatékonyságának jellemzése, továbbá összehasonlítása volt kalorimetriás görbék alapján azonos polimer és mérési módszer használatával [1]. A vizsgálatok során azt tapasztaltuk, hogy az egyik szerves bázisú gócképző oldódik a polimer ömledékben.

A jelen munka célja ennek az oldódási folyamatnak a részletes vizsgálata. A munka során kalorimetriás módszerrel tanulmányoztuk a gócképző hatását, és az oldódás hőmérsékletfüggését széles koncentrációtartományban. A kristályosodás folyamatát polarizációs optikai módszerrel vizsgálva, alátámasztottuk a kalorimetriás mérések eredményeit.

Megállapítottuk, hogy a gócképző az oldódás következtében a hatékonyságát, és a  $\beta$ -módosulat képződésére gyakorolt kedvező hatását elveszíti. Kimutattuk, hogy a vizsgálatok során alkalmazott kimelegítési véghőmérsékletnek nagy hatása van a minta polimorf összetételére, ami alapvető fontosságú az ipari alkalmazások esetében. Az optikai vizsgálatok egyértelműen igazolták, hogy a beoldódott gócképző kikristályosodása, és a polimer kristályosodása egyidejűleg zajlik. Az eltérő vizsgálati technikák kísérleti eredményei igen jó egyezésben vannak, jól reprodukálhatók, és egyértelműen alátámasztják az oldódás jelenségét.

\*BME Műanyag- és Gumiipari Tanszék, Budapest



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Menyhárd A, Varga J, Molnár G  
Comparison of different  $\beta$ -nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 83 : 625-630 (2006)

## ÉGETŐMŰI PERNYÉK ÜVEGESÍTÉSE ÍVPLAZMÁVAL

Károly Zoltán, Szépvölgyi János

A kommunális hulladékok égetőműben történő égetésekor keletkező pernyék veszélyes hulladékoknak minősülnek. Egyrészt nehézfém-tartalmuk (Cr, Cd, Pb) miatt, másrészt a pernyerészecskék felületén katalitikus folyamatokban kialakuló, nagy molekulatömegű szerves vegyületek, így PAH-ok, PCB-k, PCDD-k miatt. Korábbi tapasztalataink alapján veszélyes hulladékok termikus plazmával hatékonyan kezelhetők. A hulladékok szerves tartalma kioldódásra nem hajlamos üveges fázisba vihető, esetleg az értékesebb fémek visszanyerhetők, míg a veszélyes szerves komponensek a magas hőmérsékleten elbomlanak.

Egy pályázati munka keretében vizsgáltuk a Fővárosi Hulladékégető Műből származó pernyék ívplazmával történő kezelését. A pernyékből az ívplazmában olvadékot képeztünk, amit hűtéssel üveges szerkezetűvé alakítottunk. A kialakított üvegfázisnak számos előnye van: a nehézfémek egy kémiaiilag stabilis, üveges mátrixba épülnek be; az üveges fázis összetétele viszonylag széles határok közt változtatható; a hulladékok térfogata jelentősen csökken; az üvegesített termék hasznosítható pl. az építőiparban; vagy megfelelő hőkezelési eljárás során mechanikai, műszaki és esztétikai szempontokból kedvezőbb vitrokerámiái terméké alakítható. Munkánk során ezért vizsgáltuk az üvegesített termék vitrokerámiává történő alakításának célszerű hőkezelését. Összehasonlítottuk az üveg és a vitrokerámiák mechanikai és vegyi tulajdonságait.

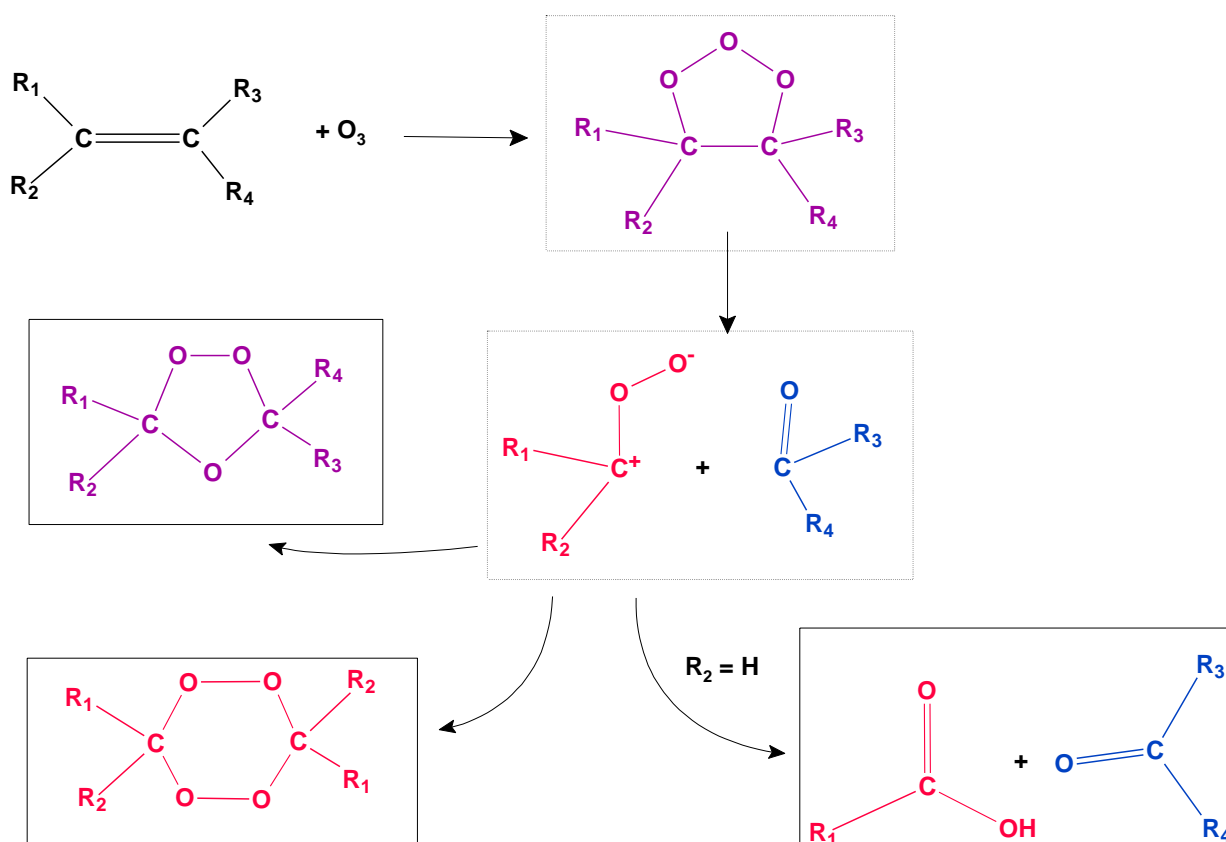
Megállapítottuk, hogy a pernyék – főként magas  $\text{SiO}_2$ -tartalmuk miatt – könnyen üveges állapotba vihetők már kis hűtési sebesség mellett is. Az üvegek kristályosítása egy- vagy kétlépcsős hőkezelő eljárással elvégezhető. A kristályosodást már néhány százaléknyi adalék elősegíti. Fő kristályos fázisok az anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), a gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) és a wollasztonit ( $\text{CaSiO}_3$ ). A kristályosodás ellenére, a vitrokerámiák mechanikai tulajdonságok tekintetében érdemi javulást nem mutattak. Vegyi ellenállóságuk azonban kiváló.



# KARBOXIL VÉGŰ POLIIZOBUTILÉNEK SZINTÉZISE LÁNCVÉGI KETTŐS KÖTÉSEK OZONOLÍZISÉVEL

Pálfi Viktória, Iván Béla

A poliizobutilén (PIB) teljesen telített szénhidrogén, ezért kiváló fizikai és kémiai ellenállóképességgel rendelkezik, továbbá biokompatibilis anyag. Ezen tulajdonságait kihasználva napjainkban számos alkalmazási területen használják fel. Így például találkozhatunk vele olajadalékként, az építő- és a kozmetikai iparon át a gumiiparban, a mezőgazdaságban, az élelmiszeriparban és a gyógyászatban is. Tovább bővíthető a PIB felhasználásának területe, ha láncvégi csoportjait funkcionalizáljuk, illetve átalakítjuk.



Poliizobutilént csak karbokationos körülmények között állíthatunk elő izobutilén polimerizációjával. Ha a polimerizációt szerves haloid iniciátor, Lewis-sav katalizátor és nukleofil reagens jelenlétében  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -on,  $N_2$  atmoszférában végezzük, jól definiált szerkezetű polimer láncokat kapunk - ellentétben az általánosan alkalmazott karbokationos polimerizációval. Ezt az eljárást kváziélő karbokationos polimerizációnak nevezzük, és az előbbiekből adódóan az előállított PIB előre tervezett számszerinti átlagos molekulatömeggel

és szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkezik, továbbá *in-situ* funkcionálizálásra is alkalmas.

Munkánk során olyan poliizobutilének előállítását céloztuk meg, melyek láncvégükön olefinkötést tartalmaznak, majd ezen kötések reakcióit vizsgáltuk ózon jelenlétében. Az ozonolízis ugyanis további reakciókban hasznosítható oxigént tartalmazó láncvégi funkcionális csoportokat (pl. karboxil, aldehid, keto) eredményez, mint azt az ábrán látható reakciók mutatják. A termékeket gélpermeációs kromatográfiával (GPC), FTIR és <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiával analizáltuk. Szisztematikus kísérletekkel felderítettük a reakciókörülmények hatását a különböző végcsoportok képződésére, és eljárást dolgoztunk ki karboxil láncvéggel rendelkező poliizobutilén előállítására.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Lange A, Mach H, Rath HP, Ulbrich K, Iván B, Groh WP, Nagy Zs, Pálfi V  
Verfahren zur Herstellung von Carboxyl-terminierten Polyisobutenen  
German Patent, DE 10322164.6 (2003)

## **SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ**



# KOORDINÁCIÓS MÓDOK ÉS KONFORMÁCIÓS EGYENSÚLYOK KÉTDIMENZIÓS ESR-SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA ALICIKLUSOS $\beta$ -AMINOSAV SZÁRMAZÉKOK RÉZ(II) KOMPLEXEINÉL

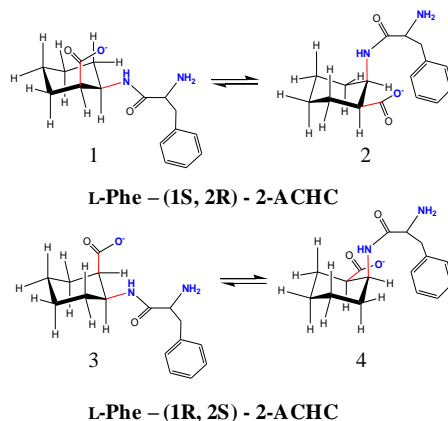
Nagy Nóra Veronika, Fülöp Ferenc\*, Tóth Gábor\*\*, Pláncáné Szabó Terézia\*\*\*,

Rockenbauer Antal, Korecz László

Az aliciklusos  $\beta$ -aminosavak iránti érdeklődés jelentősen megnőtt az utóbbi időben a vegyületek természetes előfordulása és biológiai aktivitásuk miatt. A  $\beta$ -aminosavak felhasználhatók fehérjék építőköveiként is; ha egy  $\alpha$ -aminosavat egy  $\beta$ -aminosavval helyettesítünk a fehérjemolekulában, a biológiai aktivitás módosulhat ugyan, de megnő a molekula stabilitása, mivel a  $\beta$ -aminosav nem érzékeny az enzimatis bontásra.

A vegyületek biológiai aktivitását azonban komplexképző sajátásaik is befolyásolhatják. Ezért célul tűztük ki néhány aliciklusos- $\beta$ -aminosav-származék - réz(II) oldategyensúlyi rendszereinek szisztematikus ESR-spektroszkópiai vizsgálatát. Ismeretes, hogy a ciklohexán- és ciklopentán-gyűrűn különböző szubsztituenseket tartalmazó vegyületekben konformációs izomériára van lehetőség, azonban eddig nem volt példa ezek réz(II) komplexeinek vizsgálatára, vagy az ilyen konformer komplexek megkülönböztetésére. Az eredmények alapvető fontosságúak lehetnek az olyan biológiailag aktív molekulák, gyógyszer-vegyületek tervezéséhez, valamint hatás-mechanizmusaik tanulmányozásához, ahol hasonló konformációs izomériára van lehetőség.

Eddig az L-Phe – cisz-, illetve transz-2-amino-ciklohexán-karbonsav (ACHC) – réz(II)-rendszerek vizsgálatát végeztük el. Mindkét ligandum előállításakor diasztereomer vegyületepárok keletkeznek, melyeket HPLC-technikával sikerült elválasztani. ESR spektrumsorozatokat vettünk fel a tiszta diasztereomereket és keveréket tartalmazó rendszerekben is, majd a kétdimenziós ESR-spektroszkópiai értékelő módszerrel meghatároztuk a vizes oldataikban kialakuló mikrospeciációt, az egyes specieszek koordinációs módjait, valamint a konformációs egyensúlyok változását a hőmérséklet függvényében. A vizsgálati módszer lényege, hogy a jelintenzitást egyidejűleg két fizikai változó, a mágneses tér és a koncentráció / hőmérséklet





függvényében értékeljük. A jelintenzitás térfüggését a jelenlévő molekulafajták mágneses paraméterei, míg koncentráció / hőmérséklet függését a rendszerben kialakuló komplexek képződési / termodinamikai állandói határozzák meg.

Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a konformerek komplexei megkülönböztethetők, mivel ESR-paramétereik kis mértékben eltérnek, azonban a diasztereomerek megkülönböztetésére nincs lehetőség. Ez azzal magyarázható, hogy az 1-3 és 2-4 diasztereomer párok esetén a donorcsoportok tükörszimmetrikus elrendeződése a réz(II) körül nem okoz eltérést az ESR-paraméterekben, míg a donorcsoportok ekvatoriális-axiális elhelyezkedése a két konformer komplexében érzékelhető paraméterváltozást okoz.

\*Szegedi Tudományegyetem, Gyógyszerkémiai Intézet

\*\*Szegedi Tudományegyetem, Orvosi Vegytani Intézet

\*\*\*Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémia Tanszék

## INDOLINSZÁRMAZÉKOK FLUORESZCENCIA LECSENGÉSI DINAMIKÁJA

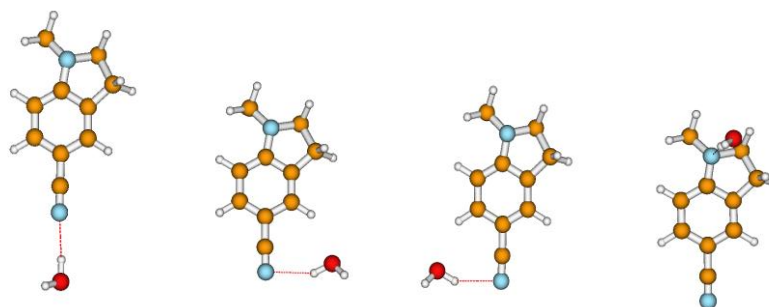
Pál Krisztina\*, Kállay Mihály\*, Kubinyi Miklós, Vidóczy Tamás, Gottfried Grabner\*\*

Az N-metil-5-cianoindolin a szakirodalomban a kettős fluoreszcenciájú dimetilamino-benzonitril (DMABN) olyan analógjaként ismeretes, amelynek dimetil-amino csoportja „rögzített”. Munkánk során az indolin (I), az N-metil-indolin (NMI), az 5-ciano-indolin (CI) és az N-metil-5-cianoindolin (NMCI) (lásd 1. ábra) fluoreszcencia-spektroszkópiai összehasonlító vizsgálatát végeztük el különböző oldószerekben és oldószer keverékekben. Kísérleti módszerként UV-látható abszorpciós és fluoreszcencia spektroszkópiát, idő-korrelált egy-foton számlálást és villanófény fotolízist (tranziens abszorpciós detektálással) alkalmaztunk. A mérési eredményekből meghatároztuk a fluoreszcenciát, a spinváltó átmenetet és a belső konverziót jellemző kvantumhatásfokokat; valamint a fluoreszcencia élettartamokat. A kísérleteket kvantumkémiai számításokkal egészítettük ki. Célunk az volt, megértsük az indolin szubsztituenseinek szerepét a dezaktiválódásban és, hogy felderítsük az NMCI-ben lejátszódó dezaktiválódási folyamatokat.

Méréseink szerint mind a négy molekula fluoreszcencia-élettartama jelentősen lecsökken vízben, ugyanakkor a CI és az NMCI esetében a fluoreszcencia-élettartam csökkenése jóval drasztikusabb. Ez utóbbi molekuláknál etanolban is tapasztalható kioltás. A ciano-szubsztituenssel nem rendelkező molekulák esetében a vízben való fluoreszcencia-kioltás oka az, hogy a molekula elektront ad át a vízmolekulákból álló klaszternek. A ciano-szubsztituált molekulák esetében a poláris protikus oldószerekben fellépő kioltás elsősorban belső konverzió eredménye. A kvantumkémiai számítások azt a feltevést erősítik, miszerint a belső konverzió felerősödése a képződő H-hidas komplexeknek köszönhető, amelyek a molekulák cianocsoportjai és az oldószer OH-csoportjai között létesülnek (2. ábra).



1. ábra: A vizsgált molekulák: indolin, N-metil- indolin, ciano-indolin, N-metil-ciano-indolin



2. ábra: Az NMCI és a vízmolekula közt létrejövő komplexek lehetséges szerkezetei kvantumkémiai számítások alapján

\*BME, Fizikai Kémia Tanszék, Budapest

\*\* University of Vienna, Department of Chemistry

# SZÉN-MONOXID ADSZORPCIÓJÁNAK, VALAMINT SZÉN-MONOXID ÉS OXIGÉN KOADSZORPCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA RH(111) FELÜLETEN ELMÉLETI SZÁMÍTÁSOK SEGÍTSÉGÉVEL

Bakó Imre

A szénmonoxid oxidációja a katalízisnek régóta kutatott problémája. Különösen fontos lehet ez napjainkban a tüzelőanyag cellák egyre nagyobb mértékű elterjedése miatt.

Vizsgáltuk a szén-monoxid, ill. szén-monoxid és oxigén adszorpcióját Rh(111) felületen kvantumkémiai módszerek segítségével különböző borítottságok esetén. Megmutattuk, hogy a CO adszorpció energiája nagyobb a felületen található lépcsőkön, mint a sima felületen. Számos kísérletileg kimutatott CO-szerkezetet vizsgáltunk, és megállapítottuk, hogy a 0,66 ML borítottságnál létező  $[(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ-2CO]$  kevésbé stabil mint a 0,75 ML borítottság esetén keletkező  $[(2\times 2)-3CO]$ -szerkezet. A kisebb borítottságú szerkezetet sikerült egy spektroszkópai módszer (RAIRS) segítségével azonosítanunk. Nagy CO-borítottság esetén a két fázis együttes létezését is sikerült kimutatni. A felület és a CO-molekulák egymás közötti kölcsönhatását különböző elméleti módszerekkel vizsgáltuk (elektronsűrűség-különbség függvények, töltésátvitel, kilépésimunka-változás). Megmutattuk, hogy a CO és az O között azonos borítottság esetén kisebb a kölcsönhatás mint két CO-molekula között.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Krenn G, Bakó I, Schennach R  
CO adsorption and CO and O coadsorption on Rh(111) studied by reflection absorption infrared spectroscopy and density functional theory  
Journal of Chemical Physics 124 (14): Art. No. 144703 APR 14 2006



## ARANY-MAKROCIKLUSOK SZERKEZETVIZSGÁLATA <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- és <sup>31</sup>P-NMR SPEKTROSKÓPIÁS MÓDSZEREKKEL

Tárkányi Gábor, Király Péter, Megyes Tünde, Pálinkás Gábor, Deák Andrea

Irodalmi megfigyelések szerint, a szupramolekuláris komplexek oldatban bonyolult egyensúlyi elegyeket adhatnak. A Röntgendiffrakciós Osztály és az NMR Laboratórium együttműködése jóvoltából lehetőségünk nyílt egy érdekes szerkezetű, a 9,9-dimetil-4,5-bisz-(difenilfoszfin)-xantén aranykomplexének részletes, dinamikus NMR-vizsgálatára. Az anyag szobahőmérsékletű <sup>1</sup>H- és <sup>31</sup>P-NMR spektrumában kiszélesedett jeleket láttunk, aminek okai valószínűleg az oldatban lejátszódó egyensúlyi folyamatok. Vizsgáltuk ezért a <sup>1</sup>H- és <sup>31</sup>P-NMR-spektrumok hőmérsékletfüggését a –90 és +25 °C közötti tartományban. A hőmérséklet csökkentésével a jelek élesedtek, és felfedték a molekula finomszerkezeti részleteit. A metilcsoportok megkülönböztethetővé váltak, a fenilcsoportok forgása pedig lelassult. A két metilszingulettre jelalakanalízist végeztünk. Az illesztésből meghatároztuk az adott hőmérsékleti pontokhoz tartozó cserefolyamat sebességi állandóját, melynek hőmérsékletfüggéséből kiszámítottuk a folyamat termodinamikai jellemzőit.

Hasonlóan elvégeztük a jelalakanalízist a <sup>31</sup>P NMR-spektrumban is. Megfigyeltük, hogy már 0 °C-on két kémiaiailag nem ekvivalens foszfor van a molekulában, mégpedig rendkívül nagy, kétkötéses foszfor-foszfor csatolási állandóval (<sup>2</sup>J(P-P)=310 Hz). Ez az érték összemérhető az egykötéses foszfor-foszfor csatolási állandók nagyságával is, amire alig akad példa az irodalomban. Alacsony hőmérsékleten (– 40 °C alatt) láthatóvá válik egy további, lényegesen kisebb foszfor-foszfor csatolási állandó is (<sup>3</sup>J(P-P)=8Hz) a rendszerben. Az így azonosított AA'BB' spinrendszer mintegy 8 Hz-es csatolási állandóját magasabb hőmérsékleten a molekula belső dinamikája elkente. Mivel a skaláris csatolások a kémiai kötések alkotó elektronok közvetítése folytán jelennek meg a spektrumban, ezért kijelenthető, hogy az AA'BB' multiplett megjelenése bizonyíték arra, hogy a röntgenkristallográfiában megfigyelt arany-arany kötés alacsony hőmérsékleten létezik oldatfázisban is. A <sup>31</sup>P-NMR-ből meghatározott termodinamikai paraméterek eltértek az <sup>1</sup>H-NMR-ből számítottaktól. Ebből két, részben szétválasztható konformációs mozgásra következtítettünk az arany-arany kötés felszakadása nélkül. Ez utóbbit igazolták a folyadékröntgen vizsgálatok.

Többdimenziós technikák alkalmazásával, alacsony hőmérsékletű NMR-ben elvégeztük az aromás hidrogének jelhozzárendelését is.



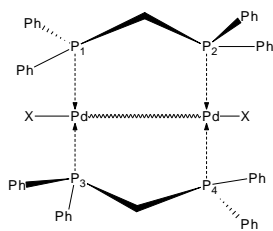
**TÉRSZERKEZETI VIZSGÁLATOK A FÉMORGANIKUS KÉMIÁBAN.**  
**Pd-Pd ÉS Pd-Pt DIMER KOMPLEXEK <sup>31</sup>P-NMR ÉS <sup>31</sup>P-MAS SPEKTRUMAI**

Szalontai Gábor\*, Besenyei Gábor, Párkányi László

A <sup>31</sup>P NMR-spektroszkópia rendkívül hatékony eszköz fémorganikus vegyületek jellemzésére. Az előadásban arra mutatunk be példákat, hogy térszerkezeti izomerek gyakran könnyen megkülönböztethetőek eltérő dinamikus viselkedésük alapján alacsonyhőmérsékletű folyadékfázisú vizsgálatokkal, illetve, hogy bizonyos, csak szilárd fázisban létező, effektusok is igen jól kihasználhatóak erre a célra.

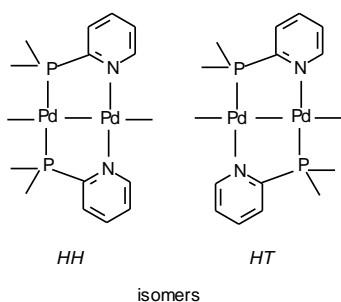
*[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dppmR)<sub>2</sub>]* komplexek: alacsony hőmérsékletű mérésekkel sikerült kimutatni, hogy ezek a vegyületek “molekuláris inga”-szerűen mozognak folyadékfázisban, továbbá hogy *szin* és *anti* izomerjeik azonosíthatók a spektrumokban észlelt szimmetriaviszonyok alapján [1].

*[Pd<sub>2</sub>dppm<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X= Cl, Br és I)]* komplexek (1.ábra): nagyszámú ilyen típusú vegyületet állítottunk elő, és vizsgáltunk szilárdfázisú NMR-rel. A négy dipolárisan és skalárisan is csatolt foszforatom szorosan csatolt (négy-spin)-rendszert képez. Ilyen rendszerek a <sup>31</sup>P MAS-spektrumai, különösen, ha az ún. rotációs-rezonancia feltétel teljesül, informatívak a szilárd fázisban létező térszerkezetekre vonatkozóan is [2].



1. ábra

*[Pd<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>Ppy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]* és *[PtPd(Ph<sub>2</sub>Ppy)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]* komplexek (2. ábra): ezen vegyületek ún. fej-



2. ábra

fej (HH) és fej-láb (HT) izomerjeinek azonosítása nem kézenfekvő a folyadékfázisú spektrumaikban észlelt szimmetriák miatt. Szilárd fázisban azonban a foszforatomok között már nincs szimmetria, emiatt megkülönböztethetővé válnak szilárdfázisú NMR-eljárásokkal. Az izomerekben létező eltérő skaláris és dipoláris csatolások teszik lehetővé egyértelmű azonosításukat.

\*Pannon Egyetem, Anyagtudományi Intézet, NMR Laboratórium, Veszprém



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Szalontai G, Besenyei G  
Solid-state structure of binuclear transition metal bisphosphine complexes. Rotation-rate-dependent MAS spectra of dipolar and scalar coupled four-spin systems of dimeric palladium(I) complexes  
*Monatshefte für Chemie* 136 (5): 663-676 (2005)
2. Szalontai G, Besenyei G  
Conformation-sensitive molecular pendulums: variable temperature NMR study of dimeric palladium(I) bisphosphine complexes  
*Inorganica Chimica Acta* 357 (15): 4413-4422 (2004)
3. Párkányi L, Szalontai G, Besenyei G  
Structural characterization of the head-to-head isomers of the  $[\text{Pd}_2(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2\text{Cl}_2]$  and  $[\text{PtPd}(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2\text{I}_2]$  complexes ( $\text{Ph}_2\text{Ppy} = 2\text{-(diphenylphosphino)pyridine}$ )  
*Inorganica Chimica Acta* (2006) (elfogadva)

# GLUTAMINSAV TRANSZPORTER FARMAKOFÓR MODELLEZÉSE

## CÉLFEHÉRJE-SZERKEZET ALAPJÁN

Bencsura Ákos, Simon Ágnes, Kardos Julianna

A központi idegrendszeri működés során, az extracelluláris térben felhalmozódott aminosavakat membránba ágyazott transzporter molekulák szállítják el. A neurotranszmitterek szállítását végző fehérjék nagy felbontású kristályos szerkezete nem ismert, de a közelmúltban mind a glutaminsav (Glu), mind a gamma-amino vajsav (GABA) transzporter bakteriális homológjának szerkezetét meghatározták.

Dokkolási és molekuladinamikai számítások segítségével összehasonlítottuk a Glu transzporter bakteriális homológja [1], valamint a metabotróp Glu-receptor (mGlu1) kötődési kölcsönhatásait különböző ligandumok jelenlétében [2,3]. A természetes Glu-ligandum mellett a specifikus Glu-transzportot gátló L-trans-2,4-PDC-molekulát és a transzporterem nem ható GABA-molekulát dokkoltuk az mGlu1 és a Glu transzporter-fehérjék kötőhelyébe, majd a kötőhely környékén molekuladinamikai számításokat hajtottunk végre. Eredményeink szerint a Glu-molekula az mGlu1 receptorban hajlított, míg a Glu-transzporter molekulában nyújtott konformációban helyezkedik el. Molekuladinamikai számításaink a Glu-transzporter molekula működésének első lépéseit, a hélixek elmozdulását is tükrözik.

Köszönetnyilvánítás:

Center of Excellence on Biomolecular Chemistry QLK2-CT-2002-90436, Transporter Explorer AKF-050068, MediChem2 1/A/005/2004 NKFP és OTKA F043569.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Simon Á, Bencsura Á, Kardos J  
Target structure-based modeling of the glutamate transporter pharmacophore  
Letters in Drug Design and Discovery (2006) (közlésre benyújtva)
2. Simon Á, Bencsura Á, Kardos J  
Target structure-based modeling of the glutamate transporter pharmacophore  
First European Chemistry Meeting, Budapest (2006) (poszter)

3. Lasztóczy B, Emri Zs, Szárics É, Héja L, Simon Á, Nyikos L, Kardos J  
Suppression of neuronal network excitability and seizure-like events by 2-methyl-4-oxo-3Hquinazoline-3-acetyl piperidine in juvenile rat hippocampus: involvement of a metabotropic glutamate receptor  
Neurochemistry International (2006) (nyomdában)  
E-Pub: 21 February (2006) 10.1016/j.neuint.2005.12.017.

# MUCIN FEHÉRJÉKBŐL SZÁRMAZTATOTT SZINTETIKUS PEPTID-EPITÓPOK VIZSGÁLATA NMR SPEKTROSKÓPIÁVAL

Tőke Orsolya, Tugyi Regina, Uray Katalin\*, Hudecz Ferenc\*

A nagy molekulatömegű mucin glikoproteinek vastagbélkarcinómában szenvedő páciensek esetén rendellenesen glikozilálódnak: a szénhidrát-oldalláncok rövidebbek és ritkábban helyezkednek el. Ennek következtében lehetővé válik, hogy fehérjespecifikus ellenanyagokkal különbséget tegyünk egészséges és tumoros szövetek által termelt mucin glikoproteinek között. Ez egyben azt is jelenti, hogy a megfelelő peptid-epitóp azonosításával olyan enzimatikusan stabil (pl. D-aminosavat tartalmazó) szintetikus peptidvakcinák tervezhetők, amelyek a MUC2 glikoproteinnel összefüggő betegségben szenvedő páciensekből immunválaszt váltanak ki.

MUC2 vakcinafejlesztésre irányuló kísérleteink során megvizsgáltuk a MUC2 glikoprotein ismétlődő szakaszában megjelenő, korábban epitópként azonosított  $^{15}\text{TPTPTGTQTPT}^{25}$  peptid, és néhány D-aminosav szubsztituált származékának NMR-szerkezetét. A jelhozzárendelés és a  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  távolságkényszerek felállítása a DPGSE-WATER, -TOCSY és -ROESY technikák kombinációjával történt. Az NH- $\text{H}_\alpha$  skaláris csatolási állandók és az amidprotonok kémiai eltolódásának hőmérsékleti együtthatója további információt szolgáltatott a szerkezetmegoldáshoz. Míg a csupa L-aminosavat tartalmazó peptid vizes oldatban jól definiált  $\beta$ -kanyar szerkezetet mutat, a  $^{15}\text{TPTPTGTQTPT}^{25}$  és  $^{15}\text{TPTPTGTQTPT}^{25}$  peptidek (ahol dőlt betűvel a D-aminosavakat jelöltük a szekvenciában) konformációja rendezetlen. Ezek az észlelések összhangban állnak a vizsgált peptidek ellenanyagkötő tulajdonságaival [1], és jelzik a Thr<sub>17</sub> aminosav fontosságát az epitóp-ellenanyag kölcsönhatásban. Néhány további, D-aminosavval helyettesített származék NMR-vizsgálata jelenleg is folyamatban van.

\*MTA Peptidkémiai Kutatócsoport, Budapest

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Tugyi R, Uray K, Ivan D, Fellingner E, Perkins A, Hudecz F  
Partial D-amino acid substitution: Improved enzymatic stability and preserved Ab  
recognition of a MUC2 epitope peptide  
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America  
102 : 413-418 (2005)

## KETTŐS LUMINESZKÁLÓ KOMPLEXEK: A KIS NÖVÉSŰ ÓRIÁSOK

Demeter Attila

Az elmúlt évtizedben végzett fotofizikai vizsgálataink során részletesen jellemeztünk egy olyan kettős lumineszcenciát mutató vegyületcsaládot (az *N*-aril-naftálimideket) [1], amelyek tulajdonságai jellegzetesen eltérőek a közismert donor – akceptor – szubsztituált benzolszármazékokéitól. Összehasonlításra ad lehetőséget, hogy állandósult állapotú fluoreszcenciás színeképelemző, valamint a milliszekundumtól a femtoszekundumig terjedő időtartományban impulzusgerjesztéses méréseket végeztünk több 4-(dimetilamino)-benzonitril rokonvegyületen [2,3,4]. Megmutattuk, hogy eltérő kémiai szerkezettel rendelkező aromás vegyületek, így például az *N*-aril-fenantridinonok [5] is naftálimidekhez hasonló, újszerű tulajdonságokkal jellemezhetőek. A gerjesztett vegyületekben lejátszódó fotofizikai folyamatok kinetikai vizsgálatát különböző polaritású aprotikus oldószerekben végeztük.

A modellrendszerek megismerése után felderítettük a hidrogénhidás komplexképződésnek egyes fotofizikai rendszerek termodinamikai és kinetikai viszonyaira kifejtett hatását. A napjainkban elterjedten vizsgált szupramolekuláris rendszerek képződésének és stabilitásának alapja hidrogénhidás kötések kialakulása. Ennek ellenére az ilyen reakciók termodinamikájáról és kinetikájáról keveset tudunk. Jól tervezett modellrendszerek tanulmányozásával megállapítottuk, hogy az alapállapotú komplexképződés egyensúlyi állandójának logaritmusá egyenesen arányos a megfelelő abszorpciós és emissziós színeképek eltolódásával. Az összefüggést értelmeztük, s ennek alapján származtattuk a gerjesztett állapotú molekulák hidrogénhidás bázikusságát [6]. Lineáris szabadenergia-összefüggés felhasználásával kvantitatív leírást adtunk arról, hogyan függ a komplexálódási reakció sebességi együtthatója a komplexképző alkoholtól. A kapott egyenletet felhasználva becsülhetőek az alapállapotban lejátszódó komplexképződési és disszociációs reakciók sebességi állandói [7]. Ilyen adatok eddig nem voltak meghatározhatók. Kísérleteink azt bizonyították, hogy a hidrogénhidás-komplex képződése nem elemi reakció, hanem összetett folyamat.

Fluoreszcenciás színeképelemző és időfelbontott mérések alapján megfogalmazom az aromás szénhidrogének és alkoholok között kialakuló hidrogénhidás komplex létrejöttének feltételeit. Végezetül diszkutálom a hidrogénhidás komplexképződés hatását az eltérő kettős fluoreszcenciás viselkedést mutató rendszerekben.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Demeter A, Bérces T, Biczók L, Wintgens V, Valat P, Kossanyi J  
Comprehensive model of the photophysics of N-phenylnaphthalimides: The role of solvent and rotational relaxation  
Journal of Physical Chemistry, 100 : 2001-2011 (1996)
2. Druzhinin SI, Demeter A, Galievsky VA, Yoshihara T, Zachariasse KA  
Thermally activated internal conversion with 4-(dimethylamino)benzonitrile, 4-(methylamino)benzonitrile, and 4-aminobenzonitrile in alkane solvents. No correlation with intramolecular charge transfer  
Journal of Physical Chemistry A, 107 (40) : 8075-8085 (2003)
3. Yoshihara T, Druzhinin SI, Demeter A, Kocher N, Stalke D, Zachariasse KA  
Kinetics of intramolecular charge transfer with N-phenylpyrrole in alkyl cyanides  
Journal of Physical Chemistry A, 109 (8) : 1497-1509 (2005)
4. Galievsky VA, Druzhinin SI, Demeter A, Jiang YB, Kovalenko SA, Lustres LP, Venugopal K, Ernsting NP, Allonas X, Noltemeyer M, Machinek R, Zachariasse KA  
Ultrafast intramolecular charge transfer and internal conversion with tetrafluoroaminobenzonitriles  
ChemPhysChem, 6 (11) : 2307-2323 (2005)
5. Demeter A, Bérces T, Zachariasse KA  
Dual fluorescence and intramolecular charge transfer with N-phenylphenanthridinones  
Journal of Physical Chemistry A, 105 : 4611-4621 (2001)
6. Demeter A, Ravasz L, Bérces T  
The influence of hydrogen bond formation on the photophysics of N-(2,6-dimethylphenyl)-2,3-naphthalimide  
Journal of Physical Chemistry A, 108 : 4357-4364 (2004)
7. Demeter A, Bérces T  
Hydrogen-bond formation between isoindolo[2,1-*a*]indol-6-one and aliphatic alcohols in *n*-hexane  
Journal of Physical Chemistry A, 109 (10) : 2043-2049 (2005)

## **FELÜLETKÉMIAI ÉS KATALÍZIS SZEKCIÓ**





# Au/MgO KATALIZÁTOROK MÓDOSÍTÁSA ÉS OPTIMALIZÁLÁSA

## KOMBINATORIKUS MÓDSZEREKKEL

Margitfalvi József, Tompos András, Hegedűs Mihály

Az M-Au/MgO típusú (M = redox fémek) katalizátorokon kapott újszerű eredmények [1] indították a téma folytatását kombinatorikus módszerekkel.

A lehetséges módosítók az alábbi elemek közül kerültek ki: Ni, Mo, W, Fe, Mn, Co, Cr, Cu, V, Pb, Ce, Sn, Sb, La, Sm, Y. Ezen 16 elemből megfelelő szempontok szerint hat elemet választottunk ki. A szempontok a következők voltak: (i) a fémion - arany nanoklaszter kölcsönhatás kialakulásának biztosítása, (ii) a MgO hordozó módosítása, (iii) az arany lehetséges ötvöződése. A hat kémiai elem képezte a kombinatorikus könyvtár alkotó elemeit. Az előállított katalizátorokat szénmonoxid szelektív oxidációjában vizsgáltuk hidrogén jelenlétében 80 °C hőmérsékleten 1:1 CO/O<sub>2</sub> arány mellett. Az optimalizálás során a kialakított speciális célfüggvényben nagyobb súllyal vettük számításba a szelektivitást, mint a konverziót. Minden generáció 40-48 különböző összetételű katalizátor mintát tartalmazott. A könyvtár optimalizálására az általunk kidolgozott Holografikus Kísérleti Stratégiát (HKS) alkalmaztuk [2]. Az egyes generációk legjobb eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az eredmények - mint azt az 1. táblázat adatai is egyértelműen szemléltetik- generációról generációra javultak.

1. Táblázat. Az egyes katalizátor generációkban kapott legjobb eredmények

Generáció	Összetétel <sup>a</sup>							Konverzió %	Szelektivitás %	OF1 <sup>b</sup>	OF2 <sup>c</sup>
	w/w % a MgO hordozóra										
	Au	A	B	C	D	E	F				
1	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	79.7	44.5	124.2	50.7
2	3.0	1.0	1.0	1.0	0.0	2.0	0.0	84.5	49.4	133.9	59.3
3	4.0	2.0	2.0	0.8	0.0	3.0	0.2	88.1	52.2	140.3	64.4
4	4.0	2.0	2.0	1.4	0.2	3.0	0.0	92.2	50.1	142.3	64.8
Teszt <sup>d</sup>	3.8	3.0	0.5	0.4	0.9	3.2	0.0	93.4	55.5	148.9	70.2

<sup>a</sup>Szabadalmi okok miatt nem publikálható, <sup>b</sup>OF1 = konverzió + szelektivitás, <sup>c</sup>OF2 = speciális célfüggvény, <sup>d</sup>a Mesterséges Neurális Hálók alkalmazásával kapott becsült összetétel reprodukciója.

Az eredményekből kitűnik, hogy kb. 150 mérést követően igen jelentős mértékű aktivitás- és szelektivitásnövekedést lehetett elérni. A hagyományos módon előállított katalizátorokon a legjobb OF1 és OF2 érték 120, illetve 48 volt.

Az eredményeket információbányászati módszerekkel [3] feldolgozva és "virtuális" katalitikus méréseket végezve [4] olyan új katalizátor kompozíciókat kaptunk, amelyek aktivitása meghaladta az első négy generáció legjobb eredményeit. Ezt a tényt kísérletileg is bizonyítottunk. Az alkalmazott módszer lehetővé tette a többdimenziós kísérleti tér feltérképezését és vizualizálását is. Ezáltal értelmezhető lett az egyes komponensek szinergetikus aktivitás és szelektivitás növelő hatása is.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Margitfalvi JL, Hegedűs M, Szegedi Á, Sajó I  
Modification of Au/MgO catalysts used in low temperature CO oxidation with Mn and Fe  
Applied Catalysis A-General, 272 (1-2) : 87-97 (2004)
2. Végvári L, Tompos A, Göbölös S, Margitfalvi JL  
Holographic research strategy for catalyst library design. Description of a new powerful optimization method  
Catalysis Today, 81 (3) : 517-527 (2003)
3. Tompos A, Margitfalvi JL, Tfirst E, Végvári L  
Information mining using artificial neural networks and "holographic research strategy"  
Applied Catalysis A-General, 254 (1) : 161-168 (2003)
4. Margitfalvi JL, Tompos A, Göbölös S, Tálás E, Hegedűs M  
Catalyst library design for fine chemistry applications  
ORCS Meeting, April 1-4, 2006, Orlando, USA, Abstract p. 178.

# Pd-Pt-Au/CeO<sub>2</sub> METÁN OXIDÁCIÓS KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA

## KEMISZORPCIÓS ÉS SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREKKEL

Tompos András, Hegedűs Mihály, Margitfalvi József, Jose Luis G. Fierro\*

Kombinatorikus katalizátortervezési és optimalizálási módszert alkalmazva a legaktívabb metán oxidációs katalizátornak a Pd-Pt-Au/CeO<sub>2</sub> rendszerek bizonyultak [1]. Kimutattuk és bizonyítottuk, hogy a 350 °C hőmérsékleten végmenő teljes oxidáció három fém tartalmazó katalizátort igényel. A rendelkezésre álló irodalmi adatok is arra utaltak, hogy a CeO<sub>2</sub> hordozón a Pd mellett Pt is szükséges az alacsony hőmérsékleten végbemenő oxidációhoz (A. Ersson et al., 2003, Catalysis Today, 83, 265-277). Ugyanakkor sem az optimális Pt/Pd arányra, sem a Pt szerepére nem állnak rendelkezésre megbízható irodalmi adatok. Az arany szerepére az irodalomban nem találtunk utalást.

A katalizátorok jellemzésére CO kemiszorpciót, hidrogén TPD-t és XPS módszert alkalmaztunk. Kísérleteinkben az alábbi cériumoxid hordozós katalizátorokat vizsgáltuk: (i) 3 t% Pd, (ii) 1 t% Pt-3 t% Pd, (iii) 2 t% Pt-3t% Pd, (iv) 2 t% Pt-3 t% Pd-0.4 t% Au.

Az XPS eredmények lehetővé tették a különböző oxidációs állapotú felületi képződmények azonosítását és relatív mennyiségük meghatározását is. Az 1. táblázat rávilágít a Pt lehetséges aktivitás növelő szerepére a metán oxidációs reakcióban. Látható, hogy a Pt stabilizálja a Pd redukált állapotát, még a reakció erősen oxidatív körülményei között is (a reakcióelegy ötszörös oxigénfelesleget tartalmaz). Kimutatható, hogy a Pt távollétében a Pd redukálja a Ce(IV)-et Ce(III)-má, miközben a Pd magasabb oxidációs állapotba kerül. Az XPS eredmények alapján úgy tűnik ez a folyamat a Pt-t is tartalmazó katalizátorokban visszaszorul.

1. Táblázat. Aktivitás adatok, illetve a különböző Pd képződmények megoszlása a metán oxidáció után (XPS eredmények).

Katalizátorok	Pd képződmények felületi összetétele*, %			Aktivitás**	
	Pd	PdO	ionos Pd(II)	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>
3 t% Pd	0	10	90	300	354
1 t% Pt – 3 t% Pd	11	14	75	263	312
2 t% Pt – 3 t% Pd	22	48	30	257	307
2 t% Pt – 3 t% Pd – 0.4 t% Au	20	50	30	257	302

\*a reakció után mért XPS eredmények alapján, \*\*az aktivitás növekedést az 50, illetve a 90 %-os konverzió eléréséhez szükséges hőmérséklet szemlélteti.

Az előadásban részletesen bemutatjuk a katalizátorok metán oxidációban történő katalitikus viselkedése és a különböző spektroszkópai és fizikai-kémiai adatok közötti összefüggéseket. Az eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a reakció az *in situ* képződött  $PdO - Pd^0$  "fémion-fémnanoklaszter" aktívhely együttesen játszódik le. Az izolált ionos Pd (II) felületi specieszeknek feltehetően nincs szerepe a metán oxidációjában. Az arany szerepének felderítése azonban további vizsgálatokat igényel.

\* Instituto de Catalisis & Petroleoquimica, CSIC, Madrid, Spain

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Tompos A, Margitfalvi JL, Tfirst E, Végvári L, Jaloull MA, Khalfalla HA, Elgarni MM  
Development of catalyst libraries for total oxidation of methane. A case study for combined application of holographic research strategy and artificial neural networks in catalyst library design  
Applied Catalysis A-General, 285: 65-78 (2005)

# NO SZELEKTÍV KATALITIKUS REDUKÁLÁSA METÁNNAL Co-, Co,Pt- ÉS H-MORDENIT KATALIZÁTORON

Lónyi Ferenc, Valyon József

Az NO<sub>x</sub> emisszió csökkentése egyike a legfontosabb környezetvédelmi kérdéseknek. Az egyik lehetséges megoldás az NO<sub>x</sub> katalitikus redukálása N<sub>2</sub>-vé. A katalízissal foglalkozó kémikus számára a kihívást az oxigénben dús gázkeverékben előforduló NO<sub>x</sub> szelektív redukálása jelenti.

A közelmúltban mutatták ki, hogy a szénhidrogének, köztük a metán is, a szelektív katalitikus NO<sub>x</sub> redukálás (NO<sub>x</sub>-SCR) lehetséges redukálószerai. Az NO<sub>x</sub> katalitikus N<sub>2</sub>-vé konvertálásának reakciómechanizmusát érintő fontos részletkérdés, hogy miként alakul ki a nitrogénatomok közötti kötés. Van olyan vélemény, mely szerint a szénhidrogénes NO<sub>x</sub>-SCR reakcióban a N-atomok összekapcsolódása két olyan felületi közti termékeken keresztül játszódik le, melyek egyikében a nitrogénatom oxidációs állapota 3+, míg a másikban 3-. Ugyanakkor különféle szénhidrogén redukálószer alkalmazásával kapcsolatban a legkülönbözőbb reakcióutak és intermedierek lehetséges szerepe merült fel. A bemutatásra kerülő munka az operando vizsgálati módszer hatékony alkalmazásával kívánt hozzájárulni a címben megadott katalitikus rendszerekben működő SCR mechanizmus megértéséhez. Diffúz reflektancia infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópia (DRIFTS) és tömegspektrometria (MS) alkalmazásával egyidejűleg vizsgáltuk a működő katalizátor felületi képződményeit, illetve a DRIFTS reaktorból kilépő reakcióelegy összetételét. Eredményeink azt valószínűsítik, hogy a reakció felületi intermedierei NO<sup>+</sup> and NH<sub>x</sub>/karbonil képződmények. Utóbbiak, melyek oxigénnel sokkal gyorsabban oxidálódnak mint NO-val, gyorsabban képződnek a Pt-tartalmú katalizátorokon, mint azokon, melyekben nincs Pt.

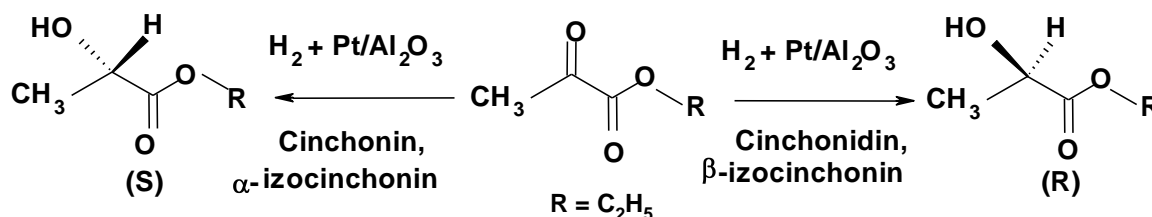
## IRODALOMJEGYZÉK

1. Ulla MA, Gutierrez L, Lombardo EA, Lónyi F, Valyon J  
Catalytic features of Pt,Co-mordenite for the SCR of NO<sub>x</sub> monitored by DRIFT spectroscopy using adsorbed N<sub>2</sub> as a probe  
Applied Catalysis A-General, 277 : 227-237 (2004)
2. Lónyi F, Kovács A, Valyon J  
A DRIFT spectroscopic study of the N<sub>2</sub> adsorption and acidic properties of H- and Pt/H-zeolites  
Studies in Surface Science and Catalysis, 158 : 869-876 (2005)
3. Gutierrez L, Ulla MA, Lombardo EA, Kovács A, Lónyi F, Valyon J  
Study of deactivation of Co- and Pt, Co-mordenite during the SCR of NO<sub>x</sub> with CH<sub>4</sub>  
Applied Catalysis A-General, 292 : 154-161 (2005)
4. Lónyi F, Valyon J, Gutierrez L, Ulla MA, Lombardo EA  
The SCR of NO with CH<sub>4</sub> over Co-, Co,Pt-, and H-mordenite catalysts  
Operando-II, Second International Congress on Operando Spectroscopy, April 23-27, 2006 (Abstract)

# „MEREV VÁZAS” CINCHONA ALKALOID KIRÁLIS MÓDOSÍTÓK SAJÁTSÁGOS VISELKEDÉSE PIROSZŐLŐSÁV-ETILÉSZTER HIDROGÉNEZÉSÉBEN

Tálas Emília, Margitfalvi József, Kristyán Sándor

A heterogénkatalitikus aszimmetrikus szintézisek mechanizmusának felderítéséhez gyakorta vizsgált modellreakció a piroszőlősav-etilészter enantioszelektív hidrogénezése hordozós platina katalizátorokon Cinchona alkaloidok jelenlétében (lásd az alábbi reakciókat). Cinchonidin (CD) használatakor (R) laktát, míg cinchonin (CN) hatására (S) laktát képződik feleslegben. Az elérhető nagy optikai hozamok (~80-98% ee) mellett a racem reakcióhoz képest megnövekedett sebesség is jellemzi a folyamatot. Újabb kutatási eredmények szerint cinchoninból előállítható, belső éterkötést tartalmazó, „merev vázas” izocinchonin (ICN) vegyületek is alkalmazhatók királis templátként (Bartók et al., 2001, Chemical Communication, 1130-1131; 2005, Journal of Catalysis, 231, 33-40), viselkedésük azonban jelentősen eltér a kiindulási-alkaloidétól. Jelen munka célja, hogy részletesen feltárja ezt a sajátságos viselkedést, magyarázatot adjon rá, és összevesse a szakirodalomban fellelhető, a mechanizmusra vonatkozó elképzelésekkel.



## Piroszőlősav-etilészter heterogénkatalitikus enantioszelektív hidrogénezése

A kísérleti eredményekből megállapítható, hogy (i) a két „merev vázas” cinchona alkaloid ellentétes enantioszelektivitást indukál, (ii) α-ICN esetében sebességnövelés nem tapasztalható, (iii) β-ICN esetén a sebességnövelő hatás jelentős (lásd 1. táblázat).

β-ICN-nek CD-nel történő együttes alkalmazása erősen csökkenti az optikai hozamot, míg az α-ICN együttes használata CD-nel, CN-nel vagy β-ICN-nel nem változtatja meg azt. α-ICN esetén a sebesség növelő hatás hiánya, továbbá az a tény, hogy az optikai hozamot a hőmérséklet változtatása a vizsgált tartományban nem befolyásolja, arra enged következtetni, hogy ez esetben az enantiodifferenciálás az adszorbeált fázisban, a platina környezetében megy végbe [1]. Ezzel ellentétben a CD, CN és β-ICN esetében a szubsztrátum és a királis módosító között a folyadék fázisban jön létre kölcsönhatás, amely a királis információ



átadását eredményezi [2]. Az eltérő viselkedés oka feltehetőleg az eltérő adszorpciós tulajdonságokra vezethető vissza.

1. Táblázat. A piroszőlősav-etilészter hidrogénezésének kinetikai adatai

N°	Királis módosító, x 10 <sup>5</sup> M		k <sub>1</sub> perc <sup>-1</sup>	ee <sub>max</sub>	ee <sub>end</sub>
1	nincs		0.0055	no	no
2	CD,	1.2	0.0241	0.873	0.833
3	CD	6.0	0.0812	0.880	0.860
4	CN	1.4	0.0179	-0.747	-0.515
5	α-ICN	1.2	0.0058	-0.225	-0.176
6	α-ICN	4.8	0.0055	-0.202	-0.169
7	β-ICN	1.2	0.0234	0.322	0.192
8	β-ICN	5.0	0.0357	0.316	0.251

T=20 °C, p<sub>H2</sub>=50 bar, toluol, módosító injektálása

## IRODALOMJEGYZÉK

- Margitfalvi JL, Tálás E  
Anomalous behavior of rigid cinchona alkaloids in the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate in an aprotic solvent  
Applied Catalysis A-General, 301 : 187-195 (2006)
- Margitfalvi JL, Hegedűs M, Tfirst E  
Enantio-differentiation over heterogeneous catalysts. The shielding effect model  
Studies in Surface Science and Catalysis, 101 : 241-250 (1996)

## SZÉN NANOCSSÖVEK MÓDOSÍTÁSA

Gergely András, Telegdi Judit, Kármánné Herr Franciska, Kálmán Erika

A szén nanocsöveknek, különleges tulajdonságaik (szilárdság, vezetőképesség stb.) miatt, széleskörű a potenciális felhasználási lehetősége. Szerkezeti anyagok adalékként alkalmazva pl. az eredeti tulajdonságok nagymértékben megváltozhatnak, a mechanikai szilárdság (hajlító-, szakítószilárdság) növekszik, a nem-vezető anyagok a vezetővé válnak. Ahhoz, hogy ezeket a kedvező hatásokat elérjük, az eredeti szerkezeti anyagban megfelelően el kell oszlatni a szén nanocsöveket. Ezért először is a kötegeltséget kell megszüntetni, vagyis a nanocsöveket jól diszpergálhatóvá kell változtatni. Ezen túlmenően meg kell akadályozni a kötegek újraképződését. Ezt a kettős hatást a szén nanocsövek módosításával érhetjük el, aminek során a szénpalástot olyan csoportokkal módosítjuk, amelyek a diszpergálhatóság növekedésén túl a szerkezeti anyagba – elsősorban polimerekbe – való homogén elkeverést teszik lehetővé. Ha a mechanikai paraméterek mellett a szén nanocsövek vezetőképességét kívánjuk hasznosítani, akkor kismértékű módosítást kell alkalmaznunk, mert a nanocső eredeti szerkezetének lényeges megbontása lerontja az elektromos vezetést. A nanocsövek átalakítása történhet kémiai módosítással (pl. karboxilcsoportok bevitele erős oxidáló szerekkel), illetve fizikai adszorpcióval ( $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatás).

Feladatunk a szén nanocsövek különböző típusú műanyagokba való beépíthetőségének megvalósítása, javítása, a nem-vezető polimerek vezetővé tétele volt. Célunk, hogy a szénpalástra hidrofíli/hidrofób oldallánccal szubsztituált alkil- és aralkil-csoportokat építsünk. Munkánk során többfalú szén nanocsövet módosítottunk a szerves kémiából ismert eljárásokkal. Karboxil-, illetve szubsztituált karboxilcsoportot építettünk be kettőskötést tartalmazó kiindulási anyag felhasználásával. Acilaminosavak segítségével 1,3-bipoláris cikloaddíció biztosította aromás csoport(ok) ráültetését a szénrácsra. Diazotálással szubsztituált aromás csoportokat vittünk a szén nanocső felületére. A módosítás hatékonyságát először a diszpergálhatóság változásával jellemeztük, majd különböző módszerekkel (TG-MS, NMR, XPS, elemanalízis) bizonyítottuk a módosító csoportok jelenlétét. A különböző eljárások és reagensek alkalmazása előre meghatározott tulajdonságú módosított szén nanocső előállítását eredményezte.