

KUTATÓKÖZPONTI TUDOMÁNYOS NAPOK

2007.

ELŐADÁSÖSSZEFOGLALÓK



TARTALOM

SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ

		oldalszám
<u>Czugler Mátyás</u> , Pintér István	Ribóz származékok nátrium-halogenid komplexeinek önszerveződő kristályai	7.
<u>Tárkányi Gábor</u> , Király Péter, Vakulya Benedek, Varga Szilárd, Soós Tibor	NMR-spektroszkópiás konformációanalízis és reakciókinetikai vizsgálatok a bifunkcionális organokatalízisben	9.
<u>Tunyogi Tünde</u> , Deák Andrea, Király Péter, Tárkányi Gábor	Arany (I) szupramolekulák tervezése és szerkezetvizsgálata	11.
<u>Király Péter</u> , Tárkányi Gábor, Tunyogi Tünde, Deák Andrea	Szilárd NMR-mérések a szupramolekuláris kémiában	13.
<u>Korecz László</u> , Turcsányi Béla, Bakó Imre, Rockenbauer Antal	2,4,6-Trifenilpiril gyök szintézise és ESR-vizsgálata	15.
<u>Pászti Zoltán</u> , Keszthelyi Tamás, Hakkel Orsolya, Gucci László	Aminosavak adszorpciója hidrofíli felületeken	17.
<u>Hollóné Sitkei Eszter</u> , Lois Isabella, Szalontai Gábor, Gömöry Ágnes, Párkányi László, Pápai Imre, Besenyei Gábor	Önszerveződésre potenciálisan alkalmas ligandumok előállítás és jellemzése	19.
Lois Isabella, Hollóné Sitkei Eszter, Párkányi László, Keresztury Gábor, Sajó István, <u>Besenyei Gábor</u>	Az $r_{\text{kation}}/r_{\text{anion}}$ arány hatása az <i>N</i> -klór-arénszulfonamidátok szerkezeti és kémiai sajátságaira	21.
<u>Mihály Judith</u> , Mink János, T. Dobosi Viola	Vértesszőlősi égett csontminták rezgési spektroszkópiai vizsgálata	23.

BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ

<u>Csíki Zsuzsánna</u> , Fügedi Péter	Heparánáz inhibitorok: nozil csoporttal védett azacukor akceptor alkalmazása heparin diszacharid analógok szintézisében	27.
<u>Daragics Katalin</u> , Fügedi Péter	Új kemo- és regioszelektív gyűrűnyitási módszer kidolgozása és alkalmazása	29.
<u>Héja László</u> , Barabás Péter, Nyitrai Gabriella, Kékesi A. Katalin, Lasztóczy Bálint, Töke Orsolya, Tárkányi Gábor, Karsten Madsen, Arne Schousboe, Palkovits Miklós, Kardos Julianna	Serkentésből gátlás: a gliális transzporterek szerepe	31.

<u>Simon Ágnes</u> , Kardos Julianna	Központi idegrendszeri célfehérjéken ható vegyületek molekuláris kölcsönhatásának modellezése	33.
<u>Barabás Péter</u> , Simon Ágnes, Kardos Julianna	A foszfodiészteráz enzimgátlás paradox hatása az izolált retina fényválaszára	35.
<u>Molnár Tünde</u> , Kútiné Fekete Erzsébet, Palkovits Miklós, Kardos Julianna	Szinaptikus szukcinátkötő fehérje	37.
<u>Kőhalmy Krisztina</u> , Tamási Viola, Kóbori László, Sárváry Enikő, Jean-Marc Pascussi, Porrogi Pálma, Damjana Rozman, Russell A. Prough, Urs A. Meyer, Monostory Katalin	Dehidroepiandroszteronnal kiváltott citokróom P450 indukció humán májsejtekben	39.
<u>Fodor Judit</u> , Kuzmann Ernő, Vértes Attila, Homonnay Zoltán, May Zoltán, Szentmihályi Klára	Fe-poligalakturonát koordinációs vegyületek Mössbauer-vizsgálata	41.
<u>Marek Tamás</u> , Süvegh Károly, Zelkó Romána, Regdon Géza, Pintye-Hódi Klára, Vértes Attila	A Metolose-PEG rendszer, mint gyógyszer-alapanyag pozitronannihilációs vizsgálata	43.

FELÜLETKÉMIAI ÉS KATALÍZIS SZEKCIÓ

<u>Gergely András</u> , Újszászy Kálmán, Banka Zoltán, Király Péter, Tárkányi Gábor, Németh Péter, Kálmán Erika	Módosított szén nanocsövek termikus bomlásának vizsgálata	47.
<u>Paszternák András</u> , Stichleutner Sándor, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Pászti Zoltán, Kuzmann Ernő, Nagy Ferenc, Vértes Attila, Pető Gábor, Kálmán Erika	Alkil-foszfonát korrózióvédő rétegének vizsgálata passzívált vas felületén	49.
<u>Románszki Loránd</u> , Telegdi Judit, Kálmán Erika	Korrózió- és biofilmkialakulás-gátló Langmuir-Blodgett és önszerveződött rétegek	51.
<u>Valyon József</u> , Lónyi Ferenc	A hidrogén és az alkánok aktiválódása Pt,H-zeolit hidroizomerizáló katalizátorokon	53.
<u>Korányi Tamás I.</u> , B. Nagy János	A periodikus építőegység-modell alumínium és bór eloszlásának jellemzésére zeolitokban	55.
Onyestyák György	A butén szelektív vázizomerizációja ferrierit katalizátorokon	57.
<u>Szabó Gy. Ervin</u> , Tompos András, Hegedűs Mihály, Szegedi Ágnes, Margitfalvi L. József	Az előkezelés utáni hűtés atmoszférájának hatása az Au/Al ₂ O ₃ és Au/MgO katalizátorok CO oxidációs viselkedésére	59.
Margitfalvi L. József, Tálas Emília, Zsila Ferenc, <u>Kristyán Sándor</u>	Cinkonidin dimerek kialakulása és hatása a piroszőlősav-etilészter enantioszelektív hidrogénezésében	61.
<u>Deák László</u> , Berkó András, Óvári László, Kiss Anna, Majzik Zsolt, Kiss János	Nagy diszperzitású, stabil arany nanorészecskék előállítása titándioxid felületen	63.

SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ

Mayer István	Elektrongerjesztett állapotok hullámfüggvényének tömör felírása és hatékony értelmezése	67.
<u>Rozgonyi Tamás</u> , Leticia González	A CH ₂ BrCl molekula fotodisszociációjának elméleti vizsgálata és szabályzása	69.
Stirling András	Fe(IV): egy ritka oxidációs állapot egy gyakori ásványon	71.
Megyesi Mónika, Miskolczy Zsombor, <u>Biczók László</u>	Gerjesztett szupramolekulák fluoreszcenciás sajátságai	73.

ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI SZEKCIÓ

<u>Bozi János</u> , Czégény Zsuzsanna, Blazsó Marianne	Nylon-6,6 pirolízis olaj komponenseinek átalakulása zeolitokon	77.
<u>Tóth András</u> , Bertóti Imre, Mohai Miklós, Ujvári Tamás	Kísérletterves PIII felületkezelés polietilén csípőprotézis-vápák kopásállóságának növelésére	79.
Dóbé Sándor	A reakciókinetikusok régi-új kedvence: a brómatom gázfázisú elemi reakciói	81.
Pajkossy Tamás	Diffúziós - adszorpciós voltammogrammok módszerfüggetlen alakja	83.
<u>Mészáros Gábor</u> , Ilya Pobelov, Zhiai Li, Bo Han, Thomas Wandlowski	Egyedi molekulák elektromos vezetésének vizsgálata: nanorések és femtoamperek	85.
<u>Dominkovics Zita</u> , Pukánszky Béla	Szerkezet-tulajdonság összefüggések PP/rétegszilikát nanokompozitokban	87.
<u>Kriston Ildikó</u> , Szijjártó Gábor, Péntes Gábor, Földes Enikő, Pukánszky Béla	Foszfortartalmú antioxidánsok stabilizálási mechanizmusának tanulmányozása modellkísérletekkel	89.
<u>Kali Gergely</u> , Theoni K. Georgiou, Iván Béla, Costas S. Patrickios, Elena Loizou, Yi Thomann, Jörg Tiller	Metakrilsav-tartalmú amfifil polimer kotérhálók	91.
<u>Fodor Csaba</u> , Kali Gergely, Zihné Perényi Katalin, Iván Béla	N-vinil-imidazol alapú amfifil kotérhálók szintézise, analízise és réz(II)-ion megkötő képességének vizsgálata	93.
<u>Domján Attila</u> , Hódi Klára, Varga Jenő, Mezei Péter, Fodor Csaba, Kali Gergely, Iván Béla	Makromolekulák és összetett polimerrendszerek vizsgálata szilárd fázisú NMR-módszerekkel	95.

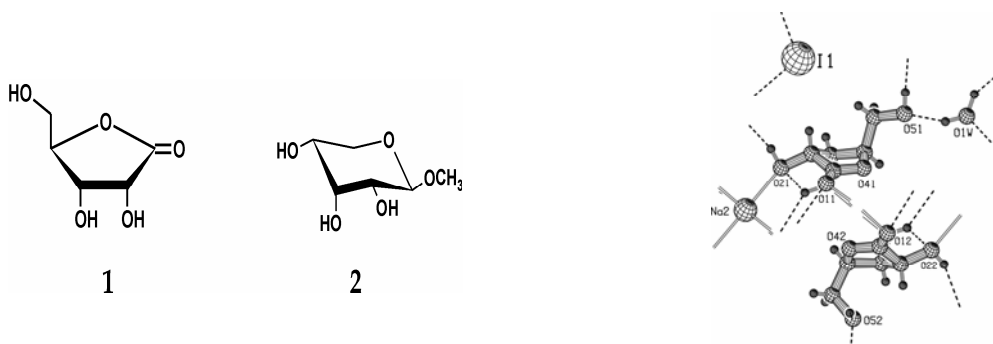
SZERKEZETI KÉMIAI SEKCIÓ

RIBÓZ SZÁRMAZÉKOK NÁTRIUM-HALOGENID KOMPLEXEINEK ÖNSZERVEZŐDŐ KRISTÁLYAI

Czugler Máttyás, Pintér István *

A diszacharózok, a ciklodextrinek és az oligoszacharidek különféle fém sókkal képzett komplexei már hosszabb ideje ismertek a szakirodalomban. Azonban, fontos élettani és táplálkozási vonatkozásai ellenére, az alkáli fém sók cukorkomplexeit kevésbé tanulmányozták az elmúlt 40 évben. Különös az is, hogy a mono-szacharózok alkáli fém só komplexei is csak néhány példa ismert; meglepő, hogy a *D*-ribóznak vagy származékainak egyáltalán nem ismert ilyen komplexe.

A *D*-ribono-1,4-lakton (**1**) előállításakor a közelmúltban egyikünk az **1**-vegyület nátriumbromid komplexét különítette el. A terméknek az E. Fischer szerint szintetizált **1**-től eltérő összetételét fizikai tulajdonságai – mint pl. oldhatósága és optikai forgatóképessége – jelezték.



1b Kristályszerkezete az ellenionjától izolált Na⁺ kationnal

Ezt követően **1** és **2** egyszerű ribózsármazékok három eddig ismeretlen, nátriumhalogenid komplexét állítottuk elő, a vegyületek szerkezetét egykristály röntgendiffrakcióval állapítottuk meg. Rezgőmalomban végzett szilárd fázisú reakcióban is igazoltuk az **1**NaBr komplex keletkezését [1]. Ezen önszerveződött asszociátumok kristályszerkezeteit összehasonlítjuk az ammónia : nátrium - halogenid komplexekéivel is.

* ERCOM Kft.

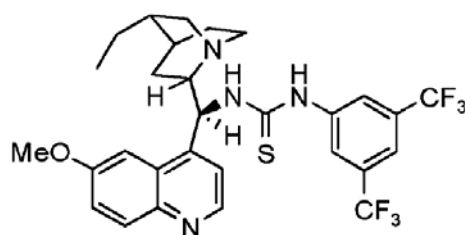
IRODALOMJEGYZÉK

1. Czugler M, Pintér I
Unusual sodium halogenide complexes of ribose derivatives and their crystal structures
Crystal Growth and Design (*benyújtva*) 2007

NMR-SPEKTROSKÓPIÁS KONFORMÁCIÓANALÍZIS ÉS REAKCIÓKINETIKAI VIZSGÁLATOK A BIFUNKCIONÁLIS ORGANOKATALÍZISBEN

Tárkányi Gábor, Király Péter, Vakulya Benedek, Varga Szilárd, Soós Tibor

Az aszimmetrikus organokatalízis a szerves kémia egyik legnagyobb érdeklődésre számot tartó területe. A különféle katalitikus rendszerekre jellemző szerkezet-funkció-összefüggések megértése elvezethet az adott célnak leginkább megfelelő organokatalizátorok szisztematikus tervezéséhez. A szintetikus alkalmazások [1] és az elméleti tanulmányok [2] mellett, az NMR-spektroszkópia értékes módszer a katalizátorok szerkezetének és a katalitikus reakciók sajátosságainak tisztázásában.



(1)

A közelmúltban előállítottunk egy cinchona-alkaloid alapú bifunkcionális tiokarbamid organokatalizátort (1), mely nagyfokú enantioszelektivitást mutat számos Michael-addíciós reakcióban, pl. nitroalkánok kalkonokra történő addíciójában. Az előadásban bemutatjuk az NMR-spektrométerben *in situ* végzett kinetikai méréseink eredményeit, valamint a szabad katalizátor apoláris, ill. poláris médiumra jellemző, NMR-módszerekkel végzett konformációanalízisét. A hőmérsékletfüggő NMR-mérések spektrumainak értelmezése hozzájárult a katalizátor szerkezetének és funkcionalitásának megértéséhez. A koncentrációfüggő kinetikai mérésekből arra következtettünk, hogy 1 katalitikus hatékonyságát feltehetően egy önasszociációs folyamat is befolyásolja. Az NMR-mérésekből igazolást nyert egy dimer-katalizátor szerkezet, amely a kísérleti körülményektől függően (egyensúlyi folyamatban) széles hőmérséklet és koncentrációtartományban van jelen. A jelenség a katalizátor több származékára is megfigyelhető volt. Vizsgáltuk a tiokarbamid rész tautomerizációjának szerepét is. Mivel számtalan dimer struktúra képzelhető el 1 esetében, alacsony hőmérsékletű ¹H-NOESY mérésekhez folyamodtunk a dimer térszerkezetének leírásában. Az előadás kitér e mérések érdekesebb részleteinek elemzésére is.

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)
2. Hamza A, Schubert G, Soós T, Pápai I
Theoretical studies on the bifunctionality of chiral thiourea-based organocatalysts: Competing routes to C-C bond formation
Journal of the American Chemical Society, 128 (40) : 13151-13160 (2006)

ARANY (I) SZUPRAMOLEKULÁK TERVEZÉSE ÉS SZERKEZETVIZSGÁLATA

Tunyogi Tünde, Deák Andrea, Király Péter és Tárkányi Gábor

Napjainkban az aranytartalmú szupramolekulák reneszánszukat élik, a gyógyászati alkalmazásokon kívül a katalízisben és, fontos fotokémiai tulajdonságaik révén, a nanoméretű molekuláris eszközök (fénykibocsátó diódák, szenzorok, kapcsolók, energiatárolók, stb.) fejlesztésében is jelentős szerepet töltenek be. A szupramolekuláris kémia az arany(I) centrumok között kialakuló intra- és/vagy intermolekuláris gyenge aurofil $Au\cdots Au$ kölcsönhatások irányító hatásával számol a szokatlan molekuláris alakzatok megtervezésekor [1].

Vizsgálatainkhoz olyan *szin*-arany(I) centrumokat tartalmazó $[Au_2(\text{difoszfín})]X_2$ (difoszfín = *bisz*-difenilfoszfín, X = anion) prekursorokat állítottunk elő, melyek rövid intramolekuláris $Au\cdots Au$ kötést tartalmaznak és alkalmasak P- és N-donor molekulákkal történő reakciók végrehajtására. Az $[Au_2(\text{difoszfín})]X_2$ prekursor P-donor difoszfínokkal végbemenő reakciója a ligandum vázának a merevségétől függően helikálisan torzult kettő arany(I) centrumú makrociklust $[Au_2(\text{difoszfín})_2]X_2$ vagy három arany(I) centrumú trigonális prizmat $[Au_3(\text{difoszfín})_2X_2]X$ eredményezett. Az arany(I) centrumok szupramolekulán belüli számának a megnöveléséhez az $[Au_2(\text{difoszfín})]X_2$ építőelemhez lineáris kétfogú N-donoratomokat tartalmazó bipyridil származékokat csatoltunk. Ebben az esetben az N-donor milyenségének a megváltoztatása a szupramolekuláris szerkezet drasztikus változásához vezetett: az 1,2-transz-bisz(4-piridil)-etilén (bipyen) egy 32-tagú $[Au_4(\text{difoszfín})_2(\text{bipyen})_2](CF_3COO)_4$ makrociklusnak, a 4,4'-bipyridil (bipy) pedig egy $[Au_2(\text{difoszfín})(\text{bipy})_2]_n(CF_3COO)_{2n}$ koordinációs polimernek a képződését segítette.

Az előállított arany szupramolekulák szilárdfázisú szerkezetét egykristály röntgendiffrakcióval határoztuk meg, és összevetettük a folyadékfázisú NMR-mérésekből nyert oldatszerkezetekkel. Megállapítottuk, hogy a tanulmányozott önszerveződési reakciókban kialakuló szupramolekula szerkezetét és alakját a felhasznált építőelemeknek, anionoknak és a szintetikus paramétereknek az együttese határozza meg, így a szerkezetek „megtervezése” is csak ezeknek a hatásoknak az egyidejű figyelembe vételével lehetséges.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Deák A, Megyes T, Tárkányi G, Király P, Biczók L, Pálinkás G, Stang PJ
Synthesis and solution- and solid-state characterization of gold(I) rings with short Au...Au interactions. Spontaneous resolution of a gold(I) complex
Journal of the American Chemical Society, 128 (39) : 12668-12670 (2006)

SZILÁRD NMR-MÉRÉSEK A SZUPRAMOLEKULÁRIS KÉMIÁBAN

Király Péter, Tárkányi Gábor, Tunyogi Tünde, Deák Andrea

Szupramolekuláris komplexek oldatban történő vizsgálata során gyakran találkozunk összetett egyensúlyi folyamatokkal, melyek teljesebb megértéséhez járulnak hozzá a szilárd fázisú NMR-mérések. A mérésekből meghatározhatók: az izotróp kémiai eltolódás (σ_{iso}), az árnyékolási tenzor komponensei (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}) és bizonyos skaláris csatolási állandók (${}^nJ_{XY}$). σ_{iso} Értékét a különböző oldószerekben mért kémiai eltolódásokkal összehasonlítva, az oldás hatására bekövetkező szerkezetváltozásokra következtethetünk. Az árnyékolási tenzorkomponensek a gyors izotróp molekuláris mozgások miatt oldat NMR-mérésekkel nem határozhatók meg, jóllehet fontos információt hordoznak a koordinációs centrumok körüli kötések elektroneloszlásának szimmetriájával kapcsolatban. Példák segítségével illusztráljuk, hogyan tükrözi a tenzor-komponensekből származtatott asszimmetria-paraméter (η) a vizsgált mag körüli szimmetriaviszonyokat. Ez alkalmas alternatív szerkezetek kizárására vagy alátámasztására. A korszerű MAS-technikával (Magic Angle Spinning, mágikus szög körüli forgatás) "folyadékszerű", nagyfelbontású szilárd NMR-felvételek készíthetők, melyek alkalmasak oldhatatlan kristályos, amorf és oldatban nem stabil anyagok spektroszkópiai jellemzésére is. Az előbbi esetre példaként egy aranytartalmú koordinációs polimer szilárd fázisú NMR jellemzését mutatom be.

A trimetilón-benzoát vizsgálata során az ${}^{119}\text{Sn}$ -MAS spektrumból megkapható σ_{iso} -t a különböző oldószerekben mért $\delta_{119\text{Sn}}$ -al összehasonlítva, az oldás hatására bekövetkező koordinációszám-változást tudjuk értelmezni. Az ón kémiai eltolódása az oldószermolekulák koordinációja miatt jelentős mértékben megváltozhat.

A szilárd mérések során esetenként meglepő módon megsokszorozódnak a jelek az oldatban mért spektrumokhoz képest. Ez önmagában több hatás miatt is megvalósulhat, ami külön kihívást jelent a spektrumok helyes interpretációjában. Előfordulhat, hogy oldatban mozgékony, szimmetrikus molekulák a szilárd fázisban asszimmetrikussá válnak. Erre jó példa volt munkánk során a trimetilón-tropolonát ${}^{13}\text{C}$ -CP/MAS spektrumában megjelenő "jelkettőződés", melynek oka, hogy a szilárd fázisban a két Sn–O kötéhossz különböző. Aranykomplexek szerkezetvizsgálata során találkoztunk olyan esettel is, amikor a kristály szimmetriájából eredően tapasztaltuk nagyobb számú kémiaiilag nem-ekvivalens ${}^{31}\text{P}$ és ${}^{13}\text{C}$ magokat. Vizsgálatainkat az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetek meghatározó módon segítették.

IRODALOMJEGYZÉK

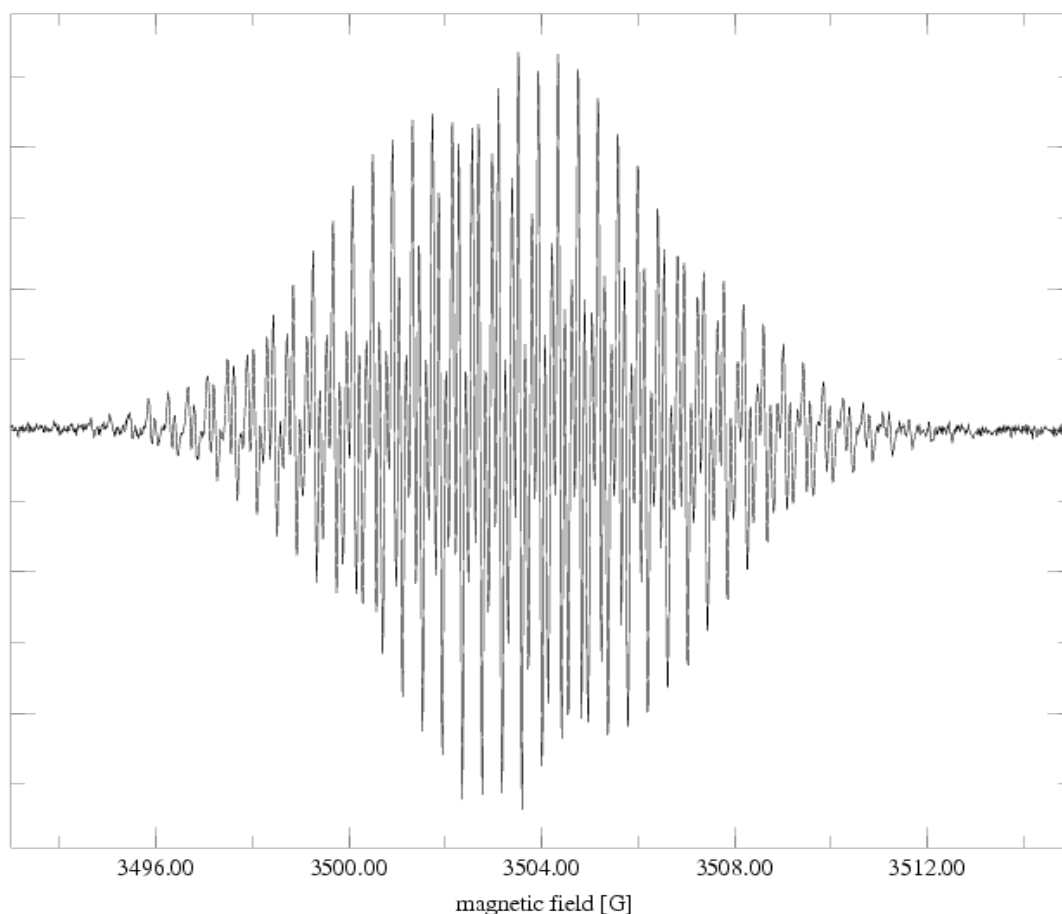
1. Deák A, Megyes T, Tárkányi G, Király P, Biczók L, Pálinkás G, Stang PJ
Synthesis and solution- and solid-state characterization of gold(I) rings with short Au...Au interactions. Spontaneous resolution of a gold(I) complex
Journal of the American Chemical Society, 128 (39) : 12668-12670 (2006)
2. Deák A, Király P, Tárkányi G
Preparation and structural characterization of trimethyltin(IV) tropolonate. Investigation of a rare methyl-migrational dismutation in the solution, solid and liquid states
Dalton Transactions (2) : 234-239 (2007)

2,4,6-TRIFENILPIRIL GYÖK SZINTÉZISE ÉS ESR-VIZSGÁLATA

Korecz László, Turcsányi Béla, Bakó Imre, Rockenbauer Antal

A 2,4,6-trifenilpiril gyök nagy felbontású spektruma lehetővé teszi az elektron-proton hiperfinom csatolási állandók pontos meghatározását, melyek információt szolgáltatnak a

2,4,6-triphenylpyryl radical



fenilgyűrűknek a heterogyűrűhöz viszonyított orientációjáról és a protonokra jutó spinsűrűségről. Oxigénmentesített dioxánban szobahőmérsékleten sikerült különlegesen nagy felbontást elérnünk (lásd ábra). A spektrumban a spektrumvonalak szuperpozíciója „lebegést” hoz létre. Ez a jelenség függ a csatolási állandók különbségétől, így azok meghatározásának pontossága a szokásosnál nagyobb. A kísérleti spinsűrűségek reprodukálása céljából, különböző geometriák mellett, DFT számításokat végeztünk. A számított és mért spinsűrűségek optimalizált geometria esetén meglepően jól korrelálnak. Az előadásban a szubsztituensek hatásának vizsgálatában elért eredményeinkről is beszámolunk.

AMINOSAVAK ADSZORPCIÓJA HIDROFIL FELÜLETEKEN

Pásztai Zoltán, Keszthelyi Tamás, Hakkel Orsolya és Gucci László

Az élő szervezetbe beépített implantátum szervezetbeni sorsát alapvetően befolyásolják az implantátum és a szövetek közti határfelületen lejátszódó folyamatok. Ismeretes, hogy ezen folyamatok első lépése biomolekulák, köztük fehérjék adszorpciója az implantátum felületére. Noha az implantológiai szempontból fontos felületeken lejátszódó adszorpciós jelenségeket régóta tanulmányozzák, az ismeretek túlnyomó többségét olyan hagyományos vizsgálati módszerekkel szerezték, amelyek nem vagy csak közvetve szolgáltatnak molekuláris szintű információt. Az elmúlt években kifejlesztett összegfrekvencia-keltési spektroszkópia (SFG) felületérzékenységénél és „in situ” körülmények közötti alkalmazhatóságánál fogva új lehetőségeket nyit a biológiai felületeken lejátszódó adszorpciós folyamatok vizsgálatában. Az előadás egy aminosav-adszorpcióval kapcsolatos példán keresztül illusztrálja az SFG-spektroszkópia ilyen irányú használatát.

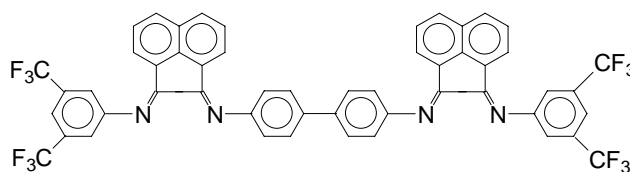
Kísérleteinkben különböző végcsoportokkal rendelkező aminosavak adszorpcióját tanulmányoztuk ultraibolya-ózonos kezeléssel előkészített kvarcüveg, kalcium-fluorid (a fogzománc és a fogászati kerámiák fontos alkotórésze) és titán-dioxid felületeken. A kvarcüveg-aminosavoldat határfelületen felvett SFG-spektrumok többféle aminosav esetében is az adszorbeált réteg hiányát mutatták. Kalcium-fluoridon aszparaginsav esetében véletlenszerűen orientált kristályok nukleációját és növekedését figyeltük meg a hordozó-aminosavoldat határfelületen. A titán-dioxid felületen a savas aminosavak (aszparaginsav, glutaminsav) stabil, homogén, viszonylag rendezett bevonatot képeztek, a réteg szerkezete a minta megszáritását követően sem változott lényeges mértékben. Más aminosavak, mint az aromás fenil-alanin esetében azonban nem alakult ki adszorbeált réteg.

A titán-dioxid esetében megfigyelt speciális viselkedés minden bizonnyal a felület közismert biokompatibilis tulajdonságával függ össze. Az eredmények továbbá a savas oldallánc aminosav-adszorpcióban játszott kitüntetett szerepére is ráirányítják a figyelmet.

ÖNSZERVEZŐDÉSRE POTENCIÁLISAN ALKALMAS LIGANDUMOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

Hollóné Sitkei Eszter, Lois Isabella, Szalontai Gábor*, Gömörly Ágnes,
Párkányi László, Pápai Imre, Besenyei Gábor

Önszerveződő fémkomplexeket mintegy két évtizede állítanak elő egyre nagyobb számban a világon. A kialakuló makrociklusok alakját és nuklearitását tekintve változatos termékek képződnek, többek között az alkalmazott átmeneti fémtől, a ligandumtól vagy a közegtől függően. Korábban sarokelemként síknégyszetes palládiumkomplexeket tartalmazó rendszerekkel végeztünk szisztematikus vizsgálatokat a sztérikus hatások felderítése érdekében. A most bemutatandó munkánk során új, többfunkciós ligandumokat terveztünk és állítottunk elő, melyek egyik jellegzetes képviselőjét az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra

Elméleti kémiai számítások alapján a vegyület alkalmas egyes átmenetifémekkel (Zn(II), Ag(I), Cu(I), Cu(II), Pd(0), Pt(0)) való komplexképzésre, és önszerveződő makrociklusok kialakítására. A fémkomplexek előállítása közben azonban nem várt sajátságot figyelhettünk meg: ligandumunk a kelátképző helyein koordinálja a szintézisekben és spektroszkópiai vizsgálatokban gyakorta alkalmazott oldószerek savas jellegű hidrogénjét. E jelenség kimutatható metanol, etanol, 2,2,2-trifluor-etanol és kloroform esetében is. Röntgendiffrakciós módszerrel meghatároztuk a kloroformos adduktum szerkezetét, de a protonált ligandum jelenlétére következtetni lehet az NMR-, IR- és UV-látható spektrumok alapján egyaránt. Ezzel a jelenséggel szorosan összefügg az a tapasztalatunk, hogy az oldószer anyagi minősége befolyásolja az oldatban előforduló szerkezeti izomerek számát és arányát. Az aprotikus toluolban három fő komponens figyelhető meg, azonban a savas jellegű trifluor-etanol hozzáadásakor ezek száma gyakorlatilag egyre csökken.

Megfigyeléseinkből arra következtettünk, hogy ligandumaink önszerveződő reakciókban történő felhasználásakor különös gondot kell fordítani az oldószerek kiválasztására és megtisztítására úgy a reakciók kivitelezése, mint a termékek jellemzése során.

* Pannon Egyetem, Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszék

AZ $r_{\text{kation}}/r_{\text{anion}}$ ARÁNY HATÁSA AZ *N*-KLÓR-ARÉNSZULFONAMIDÁTOK SZERKEZETI ÉS KÉMIAI SAJÁTSÁGAIRA

Lois Isabella, Hollóné Sitkei Eszter, Párkányi László, Keresztury Gábor, Sajó István,
Besenyei Gábor

A Klóramin-T az *N*-klór-arénszulfonamidátok tipikus képviselője, gyakorlati szempontból fontos reakciók alapanyaga (pl. olefinek allil-helyzetű aminálása, aminohidroxilezése és aziridinekké történő átalakítása). A reakciók eredményes kivitelezése egyes esetekben vízmentes körülményeket igényel, de a száraz Klóramin-T termikusan instabilis volta nehézséget jelent a vízmentes vegyület előállítására, tárolására és kezelésére egyaránt.

Az *N*-klór-arénszulfonamidátok arénszulfonil-izocianátokká történő katalitikus karbonilezése során korábban megfigyeltük, hogy e reakció jobb hozammal valósítható meg K-sókkal, mint Na-analogonjaikkal [1]. Az akkor tisztázatlan jelenség újbóli tanulmányozása során kimutattuk [2], hogy ez feltehetően arra vezethető vissza, hogy a vízmentes nátriumsók atmoszférikus körülmények között gyorsan rehidratálódnak, míg a káliumsókkal ez a folyamat kis vízgőz parciális nyomások esetén egyáltalán nem játszódik le.

A K-sók körében végzett egykristálydiffrakciós vizsgálataink egybevetése a Na-sókra vonatkozó irodalmi adatokkal lehetővé tette a Na- és K-sók viselkedésében mutatkozó különbség értelmezését. Kimutattuk, hogy míg a Na esetében a kicsi és semleges vízmolekulák meghatározó szerepet játszanak a fémion koordinációs övének felépítésében, addig a K-nál az SO_2NCl -csoport oxigén- és klóratomjai szolgálnak donorként. A jelenséget a Na^+ - és a K^+ -ionok eltérő méretével, a kálium esetében nagyobb $r_{\text{kation}}/r_{\text{anion}}$ aránnyal értelmeztük. Ugyanerre az okra vezettük vissza a Na- és K-sók eltérő rehidratációs készségét is. Mivel a vízmolekulák a koordinációs helyek jelentős hányadát foglalják el a kisebb Na^+ -ionok körül ($r(\text{Na}^+) = 1.16 \text{ \AA}$), eltávolításuk feltevésünk szerint az anion-anion taszítás jelentősebb növekedését idézi elő, mint a terjedelmesebb K^+ -ion esetében ($r(\text{K}^+) = 1.52 \text{ \AA}$). Következésképpen a K-sók kristályszerkezetében a dehidratáció miatt fellépő kisebb mértékű belső feszültség rehidratációra kevésbé hajlamos szerkezetet eredményez.

Az $r_{\text{kation}}/r_{\text{anion}}$ arány figyelembevétele új megközelítés a mintegy 100 éve ismert *N*-klór-arénszulfonamidátok fizikai és kémiai sajátságainak értelmezésében, mely hozzájárulhat e vegyületek tulajdonságainak pontosabb megértéséhez, és a velük folytatott biztonságosabb munkavégzéshez.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Besenyei G, Németh S, Simándi LI
A novel palladium-catalyzed carbonylation of aromatic *N*-chlorosulfonamides to arylsulfonyl isocyanates
Angewandte Chemie-International Edition in English, 29 (10) : 1147-1148 (1990)
2. Lois I, Holló-Sitkei E, Párkányi L, Keresztury G, Sajó I, Besenyei G
The effect of the $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ ratio on the structural and chemical properties of *N*-chloroarenesulfonamides
Inorganica Chimica Acta (*nyomdában*)

VÉRTESSZŐLŐSI ÉGETT CSONTMINTÁK REZGÉSI SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA

Mihály Judith, Mink János, T. Dobosi Viola*

A vértesszőlősi – amely mindmáig a leggazdagabb, hitelesen feltárt alsópaleolitikus lelőhely Magyarországon – régészeti leletek közül igen jelentősek a tűzhelyek. A rekonstrukció szerint az eredetileg fából készült tűzhelyeket sugarasan rakott, 3-5 cm nagyságúra aprózott állatcsontokkal borították be. A vértesszőlősi ásatásokból származó állatcsont mintákat Fourier-transzformációs infravörös (FTIR), távoli FTIR és FT-Raman spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk.

A régészeti csontok vizsgálatára továbbfejlesztett ún. “splitting factor” (SF), azaz a $\nu_4\text{PO}_4$ IR-sávok felhasadásának mértéke nem alkalmas arra, hogy egyértelmű bizonyítékkal szolgáljon a régészeti csontok égési károsodására, mivel a csontok égése szintén az apatitfázisok átalakulásával és ezzel együtt az SF-érték növekedésével jár együtt. A “nem égett” régészeti csontminta FTIR-spektruma alapján egy kristályos apatitfázis és karbonát jelenléte azonosítható. Az égésre utaló, megfeketedett minták színeképeiben, a foszfát vegyértékrezgési tartományában ($\nu_3\text{PO}_4$) egy új sáv (váll) látható 1057 cm^{-1} -nél. (A kemencében történő 550°C körüli kísérleti égetés során kapott friss csontminták színeképeiben szintén megfigyelhető az 1034 cm^{-1} körüli sáv szélesedése.) Az „égett”, illetve „nem égett” minták színeképeiben az $1095/1034\text{ cm}^{-1}$, illetve a $604/565\text{ cm}^{-1}$ sávfelhasadás arányai szintén megváltoztak. A távoli FTIR-mérések – alacsony hullámszámú IR-tartományban – eredményei szintén alátámasztják a kristályrácsban történt változásokat: az “égett” csontminták esetében sáveltolódások (277 cm^{-1} -ről 283 cm^{-1} -re, 168 cm^{-1} -ről 189 cm^{-1} -re, 102 cm^{-1} -ről 105 cm^{-1} -re) és új sávok keletkezése 215 cm^{-1} -nél (váll) és 119 cm^{-1} -nél figyelhetők meg. Fekete színű fémoxidok (mangán-oxid, vas-oxidok) jelenlétére utaló sávokat nem találtunk ($\sim 530\text{ cm}^{-1}$).

Az FT-Raman színeképek összehasonlítása során többlet karbonát sávokat (1435 , 1085 , 711 és 281 cm^{-1}) detektáltunk az „égett” csontminták esetében. A kristályszerkezetet illetően a $\nu_4\text{PO}_4$ rezgési sáv burkológörbéjében szintén észleltünk sáveltolódásokat (579 cm^{-1} -ről 585 cm^{-1} -re).

*Magyar Nemzeti Múzeum

IRODALOMJEGYZÉK

1. Mink J, Mihály J, T. Dobosi V, T. Bíró K, Hajba L
Raman and FTIR spectroscopic studies of lower palaeolithic burned bones from Vértesszőlős (Hungary)
20th International Conference on Raman Spectroscopy, 20-25 August 2006, Yokohama, Japan
2. Mihály J, Mink J, Hajba L
Vértesszőlősi, alsó paleolit korból származó állatcsontok vizsgálata FTIR és FT-Raman spektroszkópiai módszerekkel / FTIR and FT-Raman spectroscopical study of Lower Palaeolithic bones from Vértesszőlős
Archaeometry Workshop, 2006/3

BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ

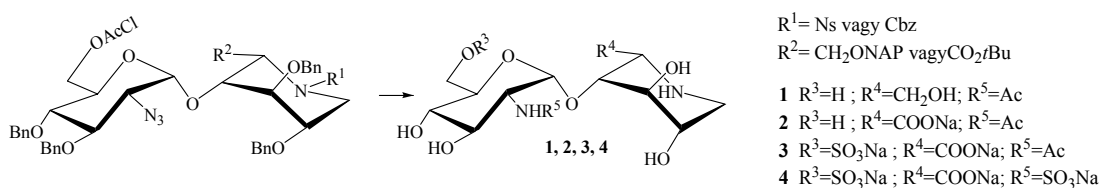
**HEPARÁNÁZ INHIBITOROK:
NOZIL CSOPORTTAL VÉDETT AZACUKOR AKCEPTOR ALKALMAZÁSA
HEPARIN DISZACHARID ANALÓGOK SZINTÉZISÉBEN**

Csíki Zsuzsánna, Fügedi Péter

A rákos áttétek összetett, többlépéses folyamatok során alakulnak ki. Ezen folyamatok főbb lépése a daganatos sejtek megkötődése különböző membrán képleteken, valamint az extracelluláris mátrix és a sejtmembrán degradációja. A glikózaminoglikánok, köztük a heparin és a heparán-szulfát, ezen membránok fontos alkotó elemei. A heparin lánc degradációja a heparánáz enzim által kulcsszerepet játszik számos fontos biológiai folyamatban, különösen a rosszindulatú tumorok sejtmembránokon keresztül történő elterjedésében. Az enzim expressziójának szintje egyértelműen korrelált a daganatos betegek túlélési idejével, ezért a heparánáz enzim gátlása a daganattellenes terápiák alapját képezheti.

A monoszacharid azacukrok (gyűrűs nitrogén tartalmú szénhidrát származékok) a glikozidáz enzimek széles spektrumú gátlószerei. A heparánáz enzim szelektív gátlása érdekében olyan azacukor tartalmú pszeudooligoszacharid származékokat terveztünk, amelyek a heparin és a heparán szulfát szerkezetével mutatnak közeli hasonlóságot.

Az irodalomban fellelhető azacukor tartalmú heparin diszacharidok szintéziséhez kizárólag benziloxikarbonil védőcsoportot alkalmaznak az azacukor rész gyűrűs nitrogénjének védelmére. Mi is ezt a módszert használtuk az **1** és **2** diszacharidok előállításánál. Jelen előadásban bemutatjuk azt, hogy a nozil (4-nitrobenzolszulfonil) védőcsoport a benziloxikarbonilnál előnyösebben használható az azacukor tartalmú oligoszacharidok szintézisében. Valamennyi szükséges kémiai átalakítás, mint a redukzív gyűrűnyitás, glikozilezési reakciók és szelektív védőcsoport eltávolítás elvégezhető a nozillal védett vegyületeken. Ráadásul a nozil-csoport eltávolítása enyhe reakció körülmények között valósítható meg akár az *O*- és *N*-szulfát csoportok mellől is. Az *N*-nozil alkalmazásának további előnye, hogy az *N*-benziloxikarbonil vegyületek NMR-spektrumában megfigyelhető, az asszignációt megnehezítő jelduplázódás nem jelentkezik. Az *N*-nozil csoport alkalmazásának előnyös tulajdonságait a **3** és **4** diszacharidok szintézisében keresztül mutatjuk be. Az **1** és **2** diszacharidokkal együtt négy heparánáz inhibitor szintéziséről adunk számot.



ÚJ KEMO- ÉS REGIOSZELEKTÍV GYŰRŰNYITÁSI MÓDSZER KIDOLGOZÁSA ÉS ALKALMAZÁSA

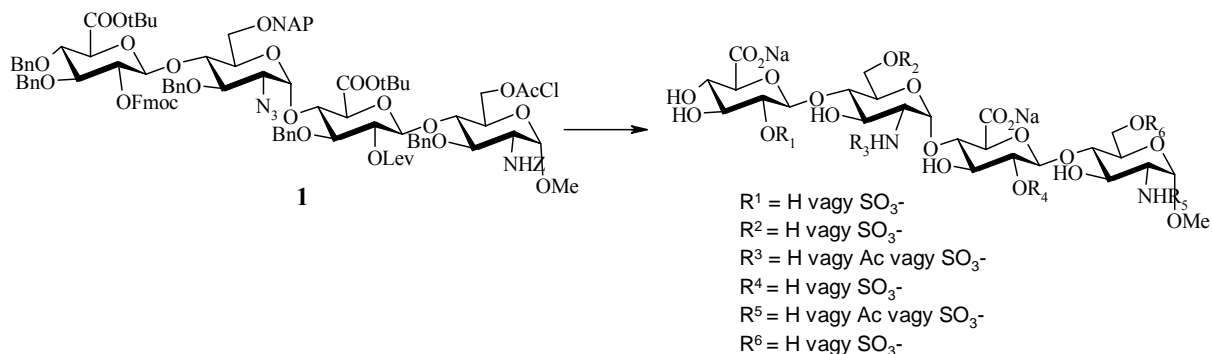
Daragics Katalin, Fügedi Péter

A szénhidrátok benzilidén acetáljainak benzil éterekké történő redukív gyűrűnyitása egy hidroxilcsoport egyidejű szabaddá tételével a parciálisan védett származékok egyik legfontosabb előállítása. Az általánosan használható módszerek hiánya miatt új kemo- és regioszelektív módszer kidolgozását tűztük ki célul szénhidrátok benzilidén acetáljainak 4-*O*-benzil éterekké történő átalakítására.

Tanulmányoztuk a 4,6-*O*-benzilidén glükopiranozidok redukív gyűrűnyitását borán komplexek ($\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$, $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$) és különböző Lewis-savak kombinációjával. A $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ redukálószer szolgáltatva a 4-*O*-benzil étereket a legjobb regioszelektivitással. Vizsgáltuk különböző Lewis-savak hatását a $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ redukálószerrel végzett reakciók regioszelektivitására, sebességére és hozamára.

A tanulmányozott reagensek közül a $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ – TMSOTf kombináció bizonyult optimálisnak a további redukciókhoz. Megállapítottuk, hogy a reakció kompatibilis a szénhidrátkémiában leggyakrabban alkalmazott védő- és funkcióscsoportokkal, így egyaránt elvégezhető a gyűrűnyitás acil-, benzil-, benziloxikarbonil-, *terc*-butildimetilszilil-, fluorenilmtoxikarbonil-csoportok mellett, továbbá hidroxil, azido és tioglikozid funkcióscsoportok jelenlétében is. Minden esetben kiváló hozammal izoláltuk a megfelelő 4-*O*-benzil étereket. A reakció kiterjeszhető volt továbbá a 4-metoxi-benzilidén és 1-naftilmetilidén acetálokra is, a benzilidén acetálokkal megegyező eredményeket szolgáltatva.

Az új kemo- és regioszelektív gyűrűnyitás alkalmazásával előállítottunk egy ortogonálisan védett heparin tetraszacharidot (**1**). Az egyes ortogonális védőcsoportok szelektív eltávolítását követő szulfatálás révén egyetlen központi termékből számos végtermék állítható elő.



SERKENTÉSBŐL GÁTLÁS: A GLIÁLIS TRANZSPORTEREK SZEREPE

Héja László, Barabás Péter, Nyitrai Gabriella, Kékesi A. Katalin*^{1,2}, Lasztóczi Bálint, Tőke Orsolya, Tárkányi Gábor, Karsten Madsen*³, Arne Schousboe*³, Palkovits Miklós*⁴,
Kardos Julianna

A γ -amino-vajsav (GABA) és a glutaminsav a központi idegrendszer fő gátló és serkentő ingerületátvivő anyagai. Az általuk kiváltott folyamatok egyensúlya biztosítja az idegrendszer megfelelő működését. Ezen folyamatok összehangoltságára számos példa akad, közvetlen összefüggést azonban mindeztidáig nem mutattak ki közöttük.

Különböző biológiai modellek és kísérleti technikák (radioaktív nyomjelzés, NMR, HPLC, *in vivo* mikrodialízis) segítségével azonosítottunk egy folyamatot, mely a serkentő neurotranszmitter glutaminsav extracelluláris jelenléte esetén a gátló neurotranszmitter GABA koncentrációjának emelkedéséhez vezet. Az agy különböző régióiban megfigyelt folyamatot azon glutaminsav- és GABA transzporterek szabályozzák, melyek az idegsejteket körülvevő gliasejteken találhatóak. A kísérleti adatokra támaszkodva egy modellt állítottunk fel, mely közvetlen kapcsolatot teremt a központi idegrendszer gátló és serkentő folyamatai között. Ezen modell értelmében a gliális transzporterek összehangolt működésének eredményeképp a neurotoxikus hatású magas glutaminsav koncentráció egy negatív visszacsatolású folyamaton keresztül a gátló ingerületátvitel fokozásához vezet.

Az általunk feltárt folyamat reményeink szerint új stratégiát nyújt a fokozott glutaminsav aktivitással járó agyi rendellenességek (pl. epilepszia, ischemia) kezelésében, új célfehérjét von be az ezekkel kapcsolatos gyógyszerkutatásokba.

*¹ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Biológiai Intézet, Proteomikai Laboratórium

*² Eötvös Loránd Tudományegyetem, Biológiai Intézet, Élettani és Neurobiológiai Tanszék

*³ Department of Pharmacology and Pharmacotherapy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Copenhagen, Denmark

*⁴ Semmelweis Egyetem, Neuromorfológiai és Neuroendokrinológiai Laboratórium

KÖZPONTI IDEGRENSZERI CÉLFEHÉRJÉKEN HATÓ VEGYÜLETEK MOLEKULÁRIS KÖLCSÖNHATÁSÁNAK MODELLEZÉSE

Simon Ágnes, Kardos Julianna

Gyógyszerhatások megértése és tervezése során elengedhetetlenül szükséges a célfehérje-ligandum kölcsönhatás molekuláris szintű ismerete. Számos sejtmembránba ágyazott idegi célfehérje nagyfelbontású szerkezete vált ismerté a közelmúltban. Ez egyedülálló lehetőséget kínált Gluerg és GABAerg gyógyszerhatások molekuláris mechanizmusának jobb megértéséhez.

Az ionotróp és metabotróp Glu receptor extracelluláris kötődoménjének ismeretében agonista és antagonisták karakterű ligandumok kölcsönhatásait, valamint a kötődomén stabilitási centrumai határoztuk meg. A célfehérje szerkezetén alapuló modellezési eredményeket kötődési és funkcionális vizsgálatokban ellenőriztük [1,2,3]. A Glu-transzporter bakteriális homológján végzett dokkolási és molekuladinamikai számításokkal rámutattunk a kötőhely környékén elhelyezkedő hélixek elmozdulására [4]. Humán GABA transzporter altípus homológia modelljével végzett dokkolási vizsgálatok és molekuladinamikai számítások alapján a ligandumok várható transzport tulajdonságaira adhatunk előrejelzést [5].

A kötődési és funkcionális vizsgálatokban megerősített, Gluerg és GABAerg célfehérje szerkezeteken alapuló homológia modelleken végzett szkrínelés elősegíti gyógyszerjelölt molekulák és célfehérjék kölcsönhatásának jobb megértését. Ez lehetőséget kínál új, epilepsziában és ischemiában potenciálisan hatékonyabb molekulák tervezésére is.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Nyikos L, Simon Á, Barabás P, Kardos J
Ligand-specific conformations of an ionotropic glutamate receptor
Protein Engineering, 15 (9) : 717-720 (2002)
2. Kovács I, Simon Á, Szárics É, Barabás P, Héja L, Nyikos L, Kardos J
Cyclothiazide binding to functionally active AMPA receptor reveals genuine allosteric interaction with agonist binding sites
Neurochemistry International, 44 (4) : 271-280 (2004)

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-3H-quinazoline-3-acetyl piperidine in juvenile rat hippocampus: involvement of a metabotropic glutamate receptor
Neurochemistry International, 49 (1) : 41-54 (2006)
4. Simon Á, Bencsura Á, Kardos J
Target structure-based modeling of the glutamate transporter pharmacophore
Letters in Drug Design and Discovery, 3 (5) : 293-297 (2006)
5. Palló A, Bencsura Á, Beke T, Héja L, Kardos J, Simon Á
Distinguishable binding conformations of GABA in a homology model of human GAT1 predict function (*előkészületben*)

A FOSZFODIÉSZTERÁZ ENZIMGÁTLÁS PARADOX HATÁSA AZ IZOLÁLT RETINA FÉNYVÁLASZÁRA

Barabás Péter, Simon Ágnes, Kardos Julianna

Fény hatására, a retina fotoreceptor sejtjeiben a foszfodiészteráz 6 (PDE6) enzim aktivációjának köszönhetően csökken a cGMP koncentráció. A foszfodiészterázok enzimes családjában a PDE6-hoz legjobban hasonlító PDE5 enzim funkcióját gátló anyagokat - mint a Sildenafil - a gyógyászatban a potenciazavarok kezelésére használják. Ezek a gátlószerek ugyanakkor a PDE6 és PDE5 szerkezeti hasonlósága miatt a fotoreceptor sejtekben található PDE6-ot is gátolják.

Korábbi eredményeinkkel [1] összhangban a Zaprinast (1-10 mikromM) 300 %-al, míg a Sildenafil (1-10 mikromM) 200 %-al növelte az izolált patkány retinában fényingerrel kiváltott elektromos válaszok amplitúdóját. A két gátlószert hatásának időbeli lefutása hasonló volt. A PDE6 gátlószerek jelenlétében paradox módon megnövekedett fényválaszok lehetséges molekuláris magyarázatát keresve, a PDE6 és Sildenafil, valamint a PDE6 és Zaprinast közötti kötődési kölcsönhatást dokkolási kísérletekben vizsgáltuk.

Inhibitoraival együtt kristályosított PDE5 szerkezetek ismeretében homológia modellt építettünk és a modellbe Zaprinastot vagy Sildenafilt dokkoltunk. A két gátlószert egymáshoz hasonlóan kötődött a PDE6 modell katalitikus centrumához. A PDE-gátlószerek a dokkolás eredménye alapján nem csak a natív szubsztrát, a cGMP helyét foglalták el a kötőzsebben, hanem kölcsönhatásba léptek a kötőzseb bejáratánál található hidrofób aminosavakkal, amelyekhez egyébként a PDE6 gátló gamma alegysége kötődne. Ezek alapján feltételezzük, hogy a katalitikus kötőhely inhibitorok gátolják a gamma alegység kötődését a szubsztrát-kötő zsebnél. Ez megnöveli az enzimaktiváció valószínűségét, így a fotoreceptor sejtek szintjén nagyobb fényválaszt eredményeznek [2].

IRODALOMJEGYZÉK

1. Barabás P, Riedl Zs, Kardos J
Sildenafil, N-desmethyl-sildenafil and Zaprinast enhance photoreceptor response in the isolated rat retina
Neurochemistry International, 43 (6) : 591-595 (2003)
2. Simon Á, Barabás P, Kardos J
Structural determinants of phosphodiesterase 6 response on binding catalytic site inhibitors
Neurochemistry International, 49 (3) : 215-222 (2006)

SZINAPTIKUS SZUKCINÁTKÖTŐ FEHÉRJE

Molnár Tünde, Kútiné Fekete Erzsébet, Palkovits Miklós*, Kardos Julianna

A gamma-hidroxi vajsav (GHB) az agyban természetesen előforduló metabolit, mely a borotványkősavból (szukcinát) származik. Szukcináttal kölcsönható [³H]GHB specifikus kötődését mutattuk ki korábban - mind patkány előagyból, mind humán *nucleus accumbens*ből (NA) készített szinaptikus membránfrakcióban [1]. Annak érdekében, hogy tisztázzuk egy lehetséges szinaptikus szukcinát kötőhely létezését, [³H]szukcinát specifikus kötődését vizsgáltuk emberi NA és patkány előagyból előállított szinaptikus membránfrakcióban [2].

A humán NA szinaptikus membránfrakcióban talált specifikus szukcinát kötőhely erős pH-függést mutatott. A kötőhely továbbá jellemezhető volt a szukcinát ($IC_{50,SUCC} = 2,9 \pm 0,6$ microM), a GHB ($IC_{50,GHB} = 2,2 \pm 1,0$ microM) és a 'rés kapcsolat' (gap junction) gátló carbenoxolon ($IC_{50,CBX} = 24 \pm 7$ microM) kölcsönhatással is. Hasonló kötődési paraméterek jellemezték a patkány előagyi szinaptikus membránfrakcióban található szukcinát kötőhelyet is.

Elsőként mutattuk ki a citrát-kör metabolitjait kötő szinaptikus fehérje létezését. A kötődés mértéke függ a környező pH-tól. Farmakológiai jellemzői alapján feltételezhető, hogy a talált kötőhely egy 'rés-kapcsolat'-ban résztvevő connexin fehérje.

* MTA-SE, Neuromorfológiai és Neuroendokrinológiai Laboratórium

IRODALOMJEGYZÉK

1. Molnár T, Fekete EK, Kardos J, Simon-Trompler E, Palkovits M, Emri Zs
Metabolic GHB precursor succinate binds to γ -hydroxybutyrate receptors: Characterization of human basal ganglia areas *nucleus accumbens* and *globus pallidus*
Journal of Neuroscience Research, 84 (1) : 27-36 (2006)
2. Molnár T, Fekete EK, Kardos J, Palkovits M
Characterization of specific succinate binding site in brain synaptic membranes
Clinical Neuroscience, 60 : 201-204 (2007)
3. Molnár T, Barabás P, Héja L, Fekete EK, Simon-Trompler E, Lasztóczi B, Palkovits M, Kardos J
Does proton activate intermediary metabolite signalling?
Neuroreport (közlésre beküldve)

DEHIDROEPIANDROSZTERONNAL KIVÁLTOTT CITOKRÓM P450 INDUKCIÓ HUMÁN MÁJSEJTEKBEN

Kóhalmy Krisztina, Tamási Viola^{****}, Kóbori László^{*}, Sárváry Enikő^{*}, Jean-Marc Pascussi^{**},
Porrogi Pálma, Damjana Rozman^{***}, Russell A. Prough^{****},
Urs A. Meyer^{*****}, Monostory Katalin

A mellékvesekéregben termelődő dehidroepiandroszteronnak (DHEA) központi szerepe van az emberi szervezetben: prekuzora az androgén és ösztrogén típusú hormonoknak. Ezenkívül hatással van a peroxiszóma proliferációra (H-Q Wu et al, Cancer Res., 1989) csökkenti a vérplazma koleszterin szintjét, befolyásolja a testsúly kialakulását, kontrollálja a cukorbetegség következtében megváltozott glükóz-szintet (H Kawano et al, J. Clin. Endocrinol. Metab., 2003), illetve preventív hatása van a kémiai karcinogenezis folyamatában, valamint neuroprotektív hatása is ismeretes (E-E Baulieu et al, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2000). Másrésztől azonban rágsálókon megfigyelték, hogy a túlzott DHEA-bevitel májnagyobbodást és hepatocarcinomát idéz elő, amely feltehetőleg a DHEA peroxiszóma proliferációra gyakorolt hatásának köszönhető (MS Rao et al, Cancer Res., 1992).

Ismert, hogy patkányokban a DHEA kezelés hatással van a citokróm P450 (CYP) gének expressziójára. A DHEA aktiválja a peroxiszóma proliferátor által aktivált receptort (PPAR) és a pregnán X receptort (PXR) amely a CYP4A, CYP3A23 enzimek indukciójához valamint a CYP2C11 enzim szuppressziójához vezet (RA Prough et al, Cancer Res., 1994).

Munkánk során humán primer májsejtekben a DHEA-nak és két fő metabolitjának a CYP gének expressziójára gyakorolt hatását vizsgáltuk. A DHEA kezelés hatására a sejtekben fokozódott a CYP2B6, CYP2C9, CYP2C19 és CYP3A4 gének expressziója és nőtt ezen enzimek aktivitása. A CYP enzimek indukciója során a nukleáris receptorok aktiválásával a CYP gének transzkripciója fokozódik. Tranziens transzfekciós vizsgálataink kimutatták, hogy a DHEA koncentrációfüggően aktiválja a humán PXR-t. Elsőként igazoltuk, hogy a DHEA által kiváltott CYP2B6 indukció, a konstitutív androsztán receptor (CAR) aktiválásán keresztül történik. Ehhez CAR-knockout egerekből izolált májsejteket használtunk. Kísérleteink során azt találtuk, hogy az egér Cyp2b10 maximális indukciójának eléréséhez szükség van a CAR-ra. A CAR mediálta Cyp2b10 indukciót az androsztanol (inverz CAR agonista) felfüggeszti. További bizonyíték még a CAR aktiválására, hogy DHEA kezelés hatására a CAR a citoszolból a sejtmagba vándorol [1].

Vizsgálataink alapján megállapítható, hogy humán májsejtekben a DHEA a PPAR α -tól függetlenül, a PXR-on és CAR-on keresztül fejt ki inductív hatását a CYP2B6, CYP2C9, CYP2C19 és CYP3A4 enzimekre. A DHEA receptorfüggő (PXR, CAR) aktiválással módosítja a CYP gének expresszióját, ami befolyásolja a szervezetbe kerülő xenobiotikumok metabolizmusát, továbbá fontos szerepe lehet a kialakuló gyógyszer-interakciókban.

*Semmelweis Egyetem, Transzplantációs és Sebészeti Klinika

**Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, INSERM, Université Montpellier, Montpellier, France

***University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia

****University of Louisville, Louisville KY

*****Biozentrum, University of Basel, Basel, Switzerland

IRODALOMJEGYZÉK

1. Kóhalmy K, Tamási V, Kóbori L, Sárváry E, Pascussi J-M, Porrogi P, Rozman D, Prough RA, Meyer UA, Monostory K
Dehydroepiandrosterone is an inducer of human cytochromes P450
Drug Metabolism and Disposition (2007) *(benyújtva)*

Fe-POLIGALAKTURONÁT KOORDINÁCIÓS VEGYÜLETEK MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA

Fodor Judit, Kuzmann Ernő, Vértes Attila, Homonnay Zoltán*, May Zoltán,
Szentmihályi Klára

A vashiány által okozott vashiány az egészségügy egyik nagy problémája világszerte. Az emberi szervezet vassal történő ellátása vas-poligalakturonát vegyületek segítségével megoldható lehet. A vasfelvétel, számos tényezőtől kivül, a vas oxidációs állapotától és koordinációjától függ ezekben a komplex vegyületekben.

Munkánk célja az volt, hogy információt szerezzünk a vas mikrokörnyezetéről, valamint a Fe^{II} és Fe^{III} oxidációs állapotok arányáról, különösképpen a teljes vastartalom függvényében Fe-poligalakturonát koordinációs vegyületekben. Vizsgálatainkhoz ⁵⁷Fe Mössbauer- spektroszkópiai és ICP analitikai módszereket használtunk.

A vegyületek előállításánál magas metilésztertartalmú (Grindsted XSS, Danisco Ltd.) alma pektint használtunk. A pektint NaOH oldatban hidrolizáltuk pH=12 értéknél 60 °C –on 30 percig. Ezután az oldatot pH=6-ra állítottuk be 1M HCl segítségével. A következő lépés a poligalakturonsav FeSO₄-tal való reakciója volt. Majd a terméket szűrtük, mostuk és szárítottuk.

Valamennyi Fe-poligalakturonát ⁵⁷Fe Mössbauer-spektrumot, amelyeket 20 K és 300 K között transzmissziós geometriában mértünk (egy tipikus spektrum az 1. ábrán látható 20K-n), 3 dublettre (D1,D2 és D3) lehetett felbontani. A D1 és D2 dublett Fe^{II}, míg a D3 dublett Fe^{III} oxidációs állapotokat tükröz. A jellemző Mössbauer-paraméterek az 1. táblázatban láthatók.

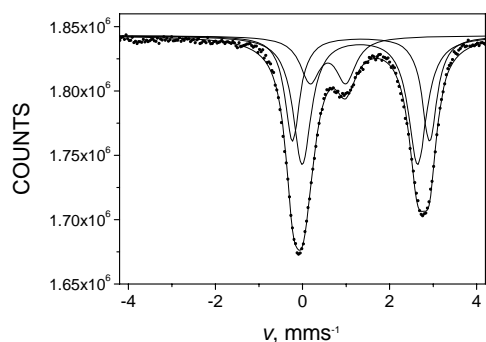
Eredményeink egyértelműen mutatják, hogy két fő Fe^{II} mikrokörnyezet létezik ezekben a vegyületekben. A D1 és D2 dublettek Mössbauer-paraméterei azt mutatják, hogy a vas beépült a poligalakturonát komplexbe. Eredményeink alátámasztják azt a modellt, hogy a Fe-ionok a poligalakturonát láncokhoz valószínűleg a –COO⁻ csoportokon keresztül kapcsolódnak különböző térbeli konfigurációkban.

Valamennyi Fe-poligalakturonát vegyületben a Fe döntően Fe^{II} oxidációs állapotban fordult elő. Ez a tény a felhasználásnak egy fontos követelményét elégíti ki, mivel az emberi szervezet számára a vasfelvétel szempontjából a Fe^{II} –t sokkal kedvezőbbnek tartják, mint a Fe^{III} –t.

Azt tapasztaltuk, hogy a poligalakturonát mintáknak a Fe^{III} -tartalma monoton nőtt a minták teljes Fe-tartalmának a növekedésével viszonylag széles összetétel tartományban.

Ez a jelenség a Fe^{II} poligalakturonát láncokba való beépülésének telítési effektusával magyarázható. Feltételezhető, hogy az -OH és -COOH csoportok bizonyos térbeli elrendeződésével kialakuló helyi koordinációs környezetek, amelyeket a Fe^{II} előnyben részesít, csak korlátozottan érhetők el, és más helyeken a Fe^{II} nem stabilizálódik, hanem ott könnyen

Fe^{III} -má transzformálódik.



Dublett	δ/mms^{-1}	Δ/mms^{-1}	A/%
D1	1,18	2,05	36,9
D2	1,18	2,67	37,1
D3	0,40	0,75	26,1

1. táblázat. Fe-poligalakturonát Mössbauer-paraméterei 293 K-n

1. ábra Fe-poligalakturonát ^{57}Fe Mössbauer-spektruma

*Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet

IRODALOMJEGYZÉK

1. Fodor J, Kuzmann E, Vértes A, Homonnay Z, May Z, Szentmihályi K
Mössbauer study of Fe-polygalacturonate coordination compounds,
International Conference on the Application of the Mössbauer Effect, ICAME07, India,
Kanpur, előadás
2. Fodor J, Kuzmann E, Vértes A, Homonnay Z, May Z, Szentmihályi K
Mössbauer study of Fe-polygalacturonate coordination compounds
Hyperfine Interactions (*előkészületben*)

A METOLOSE-PEG RENDSZER, MINT GYÓGYSZER-ALAPANYAG POZITRONANNIHILÁCIÓS VIZSGÁLATA

Marek Tamás, Süvegh Károly*, Zelkó Romána**, Regdon Géza***, Pintye-Hódi Klára***,
Vértes Attila*

A gyógyszeripar számára a metil-cellulóz fontos alapanyag. Használható tabletták készítése során a hatóanyag hordozójaként, de filmképző tulajdonságainak köszönhetően bevonatként is. A filmbevonat szerepe a hatóanyag kontrollált kibocsátásában rejlik, így fizikai, kémiai tulajdonságai jelentősen befolyásolják a kész termék gyógyászati felhasználhatóságát. A bevonatként használt filmek fizikai tulajdonságait elsősorban a vizes diszperzióból való előállítás során használt lágyítószer alakítja. Az adagolt lágyítószer mennyisége ugyanakkor fontos tényező, mivel a kész film kezelhetőségének javulása mellett az egyéb fontos fizikai, kémiai tulajdonságok romlását okozhatja.

Vizsgálataink a Metolose SM4 (metil-cellulóz) és PEG400 (poli-etilén-glikol), mint lágyítószer felhasználásával készült filmek tulajdonságainak a lágyítószer koncentrációjától való függésére irányultak. A filmek készítése során a Metolose konstans koncentrációjú vizes diszperziójához változó mennyiségű PEG-et adagoltunk, így szárítás után különböző PEG-koncentrációjú filmeket kaptunk. A 0-80 tömeg% PEG-tartalmú minták pozitronannihilációs paramétereinek elemzése jelentős szerkezeti különbséget mutatott ki a 20% alatti és 33% fölötti PEG tartalmú minták között, ami a PEG, mint önálló fázis megjelenésével magyarázható.

A fenti fázisszeparáció a film öregedési tulajdonságait, ami gyógyszerről lévén szó fontos az eltarthatóság szempontjából, szintén jelentősen befolyásolja. A pozitronspektroszkópai adatok alapján egy lassú és egy gyors folyamatra bontható öregedés lassú folyamata a kétfázisú mintákban nem játszódik le, azt az önálló PEG fázis jelenléte gátolja.

*ELTE TTK Kémiai Intézet, Analitikai Tanszék, Magkémiai Laboratórium

**SOTE Gyógyszerésztudományi Kar, Egyetemi Gyógyszertár, Gyógyszerügyi Szervezési Intézet

***SZTE Gyógyszerésztudományi Kar, Gyógyszertechnológiai Intézet

IRODALOMJEGYZÉK

1. Marek T, Süvegh K, Zelkó R, Regdon G, Pintye-Hódi K, Vértes A
The Effect of Plasticizer on the Free Volume in Metolose Systems
Materials Science Forum, 445-446 : 325-327 (2004)
2. Pintye-Hódi K, Regdon G, Eörs I, Süvegh K, Marek T, Kéry I, Zelkó R
Metolose-PEG interaction as seen by positron annihilation spectroscopy
International Journal of Pharmaceutics, 313 (1-2) : 66-71 (2006)
3. Marek T, Süvegh K, Kéry I, Zelkó R, Regdon G, Pintye-Hódi K, Vértes A
The Effect of Plasticizer on the Ageing of Metolose Films
Radiation Physics and Chemistry, 76 : 165-168 (2007)

FELÜLETKÉMIAI ÉS KATALÍZIS SZEKCIÓ

MÓDOSÍTOTT SZÉN NANOCŐVEK TERMIKUS BOMLÁSÁNAK VIZSGÁLATA

Gergely András, Újszászy Kálmán, Banka Zoltán, Király Péter, Tárkányi Gábor,
Németh Péter, Kálmán Erika

A szénnanocső-tartalmú nanokompozitok előállítását a nanocsövek felületmódosítása tette lehetővé. A kémiailag funkcionizált szén nanocsövek TG/MS vizsgálata során érdekes bomlási effektust tapasztaltunk.

Inert atmoszférában történő izzítás során, sokféle módosító csoportot (pl.: hidroxil, karbonil, karboxil, szulfonil, amino, kloro, bromo) távolítottunk el a szén nanocsövek felületéről. Ezzel az eljárással a kémiailag módosított, többfalú, szén nanocső gyakorlatilag eredeti állapotában nyerhető vissza. Az elvégzett kísérletsorozat során a módosított nanocsöveket TOF-MS, oldat és szilárd fázisú NMR és radioaktív izotóp-nyomjelzéses aktivitásméréssel vizsgáltuk.

Minden korábbi publikációval, ill. mérési tapasztalattal ellentétben, a kísérleti eredmények alapján kijelenthető, hogy az aromás csoportokkal módosított, szén nanocső termikus bomlása során az aromás oldallánc nem távolítható el a nanocsövek felületéről.

A bomlási mechanizmus tanulmányozására további kísérletsorozatot végeztünk. Megállapítottuk, hogy a bomlást szenvedett aromás oldallánc irreverzibilisen módosítja a szén nanocsövek külső palástját.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Szén nanocső kémiai módosítása; szabadalmi bejelentés száma: P 0600418 (2006)
2. Gergely A, Telegdi J, Mészáros E, Pászti Z, Tárkány G, Kármán FH, Kálmán E
Szén nanocsövek kémiai módosítása
Magyar Kémiai Folyóirat (*megjelenés alatt*)
3. Gergely A, Telegdi J, Mészáros E, Pászti Z, Tárkányi G, Kármán FH, Kálmán E
Modification of multi-walled carbon nanotubes by Diels-Alder and Sandmeyer reactions
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 7 : 1–13 (2007)

ALKIL-FOSZFONÁT KORROZIÓVÉDŐ RÉTEGÉNEK VIZSGÁLATA PASSZIVÁLT VAS FELÜLETÉN

Paszternák András, Stichleutner Sándor*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Pászti Zoltán,
Kuzmann Ernő, Nagy Ferenc, Vértes Attila, Pető Gábor**, Kálmán Erika

Az önszerveződő molekulákból álló, környezetbarát szerves vékony filmeket az utóbbi évtizedekben egyre szélesebb körben alkalmazzák a korrózióvédelem területén.

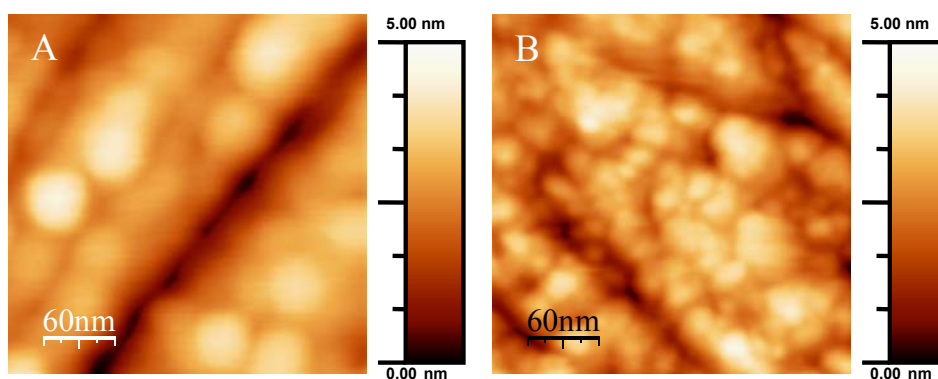
Munkánk során jól definiált összetételű passzivált vasfelületeken kialakított alkil-foszfónát rétegeket vizsgáltunk elektrokémiai, konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiái (CEMS), röntgenfotoelektron spektroszkópiái (XPS) és atomierő-mikroszkópiái (AFM) módszerekkel.

Az alkil-foszfónát film korrózióvédő hatásáról az elektrokémiai mérések szolgálták információval. A felületi réteg összetételét CEMS és XPS segítségével jellemeztük. A Mössbauer spektroszkópiás eredmények megerősítették a foszfónát réteg kialakulását a vas felületén (1. táblázat). Az XPS spektrumokban megjelenő foszfor csúcs (P 2p, 133.0 eV) szintén a foszfónát védőréteg felületi jelenlétét tükrözte. A foszfor jel intenzitása megközelítőleg monoréteg kialakulásának felel meg.

fázis	minta	Kezelések előtt	Passziválás után	Foszfónát film képződés után
bcc α -vas		79.2	70.0	78.2
amorf vas		15.1	11.4	8.5
ferrihidrit		5.7	18.6	4.8
Fe ^{II} foszfónát				4.2
Fe ^{III} foszfónát				4.3

1. táblázat: A vas relatív előfordulása (%) a mintában a Mössbauer-eredmények alapján

Az XPS spektrumokban megjelenő foszfor csúcs (P 2p, 133.0 eV) szintén a foszfónát védőréteg felületi jelenlétét tükrözte. A foszfor jel intenzitása megközelítőleg monoréteg kialakulásának felel meg.



1. ábra: A borát pufferben 60 percig passzivált (400 mV/SCE, pH = 8.4) (A) és az 1-foszfono-oktán oldatban ($c = 10^{-3}$ M, pH = 7.0) 114 órán át kezelt mintáról (B) készített AFM-felvétel

A passzív oxidréteg morfológiáját (1. ábra) és a kezelt felületeket atomierő-mikroszkóppal térképeztük fel. Megállapítottuk, hogy a felület morfológiája függ a passziválás során alkalmazott potenciáltól és a foszfónátos kezelés időtartamától.

Köszönetnyilvánítás: A munka a THINFILM FP6 RFSR-CT-20005-00048 és az INTAS/AIRBUS 04-80-7219 számú pályázatok támogatásával készült.

* MTA Izotópkutató Intézet

** MTA MFA

IRODALOMJEGYZÉK

1. Paszternák A, Stichleutner S, Felhősi I, Keresztes Z, Nagy F, Kuzmann E, Vértes A, Homonnay Z, Pető G, Kálmán E
Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers
Electrochimica Acta, doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.005 (2007)
2. Kuzmann E, Stichleutner S, Homonnay Z, Vértes A, Paszternák A, Nagy F, Felhősi I, Pető G, Telegdi J, Kálmán E
Amorphous iron formation due to low energy heavy ion implantation in evaporated ⁵⁷Fe thin films
Thin Solid Films (*benyújtva*)
3. Paszternák A, Felhősi I, Keresztes Z, Kálmán E
Formation and structure of alkyl-phosphonic acid layers on passive iron
Materials Science Forum, 537-538 : 239 (2007)
4. Felhősi I, Kálmán E
Corrosion protection of iron by α,ω -diphosphonic acid layers
Corrosion Science, 47 (3) : 695-708 (2005)
5. Felhősi I, Telegdi J, Pálincás G, Kálmán E
Kinetics of self-assembled layer formation on iron
Electrochimica Acta, 47 : 2335-2340 (2002)

KORRÓZIÓ- ÉS BIOFILMKIALAKULÁS-GÁTLÓ LANGMUIR-BLODGETT ÉS ÖNSZERVEZŐDÖTT RÉTEGEK

Románszki Loránd, Telegdi Judit, Kálmán Erika

Ipari hűtővizekben korróziót okozó oldott ionok mellett jelen vannak mikroorganizmusok is. A lebegő populáció kevésbé veszélyes, mint a biofilmbe ágyazott. Ha a feltételek kedvezőek, a korróziót okozó mikroorganizmusok, szilárd felületeken megtapadva, elszíneződést, nyálkás bevonatot képezve, telepeket hoznak létre, és jelenlétükkel, valamint metabolitjaik révén hozzájárulnak a fémek korróziójához.

Munkánk célja fémfelületeken olyan mono- és multimolekuláris védőrétegek kialakítása, amelyek hatékony védelmet nyújtanak a korrózióval szemben, és gátolják a mikroorganizmusok megtapadását. Az osztályunkon végzett korábbi kutatások bizonyították, hogy hosszú alkiláncú alifás hidroxámsavak és foszfonsavak Langmuir-Blodgett (LB) filmjei, valamint önszerveződött rétegei vason és rézen egyaránt gátló hatásúak.

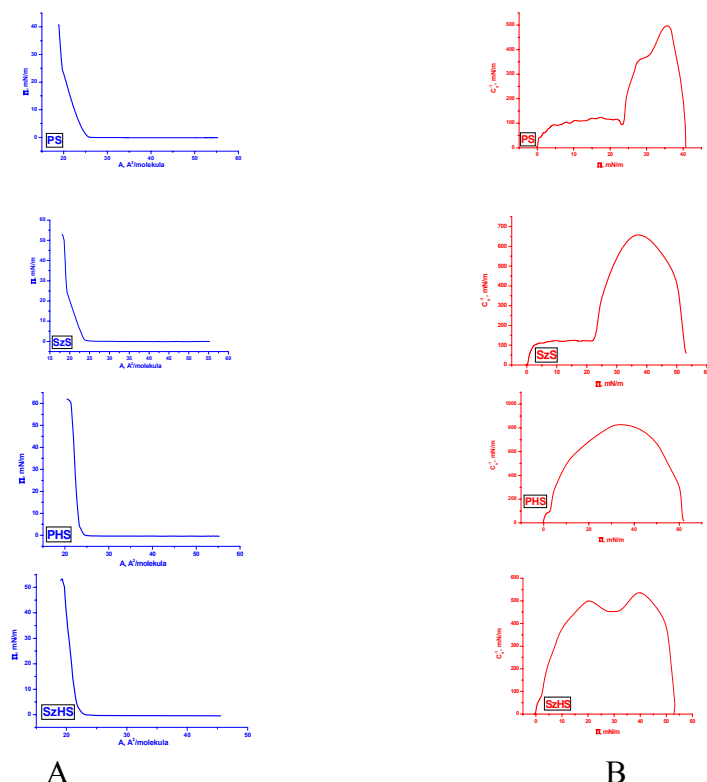
Munkánk különböző amfifil vegyületekből (telített és telítetlen karbonsavak, hidroxámsavak és lipidaminosavak) létrehozott nanorétegek elkészítésére, jellemzésére és hatékonyságának vizsgálatára irányult.

A vizsgált vegyületek vizes szubfázison mért molekulaterület-felületi nyomás izotermái és Brewster-mikroszkópos képei alapján megállapítottuk, hogy tömör monomolekulás filmet a palmitinsavból, sztearinsavból, illetve ezek hidroxámsavaiból, valamint két lipidaminosavból tudunk kialakítani. Az izotermákból meghatároztuk a legrendezettebb szerkezetű filmekben az egyetlen molekulára jutó területet és azt az oldalnyomás értéket, amely mellett a monomolekulás filmeket szilárd hordozóra vihetjük.

Csillámon és üvegen egy- és ötrétegű LB-filmek összefrekvencia-keltési spektroszkópiás (SFG) vizsgálatával bizonyítottuk a mono- és multimolekuláris filmek rendezett szerkezetét. A kettőskötést tartalmazó amfifil vegyületekből szilárd hordozóra átvitt rétegek nem voltak tömör szerkezetűek.

A palmitoil-, ill. sztearoil hidroxámsav LB egyrétegeinek antikorróziós hatékonyságát rézhordozó esetében vizsgálva megállapítottuk, hogy a túlyukorróziót és az általános korróziót ezek a rétegek hatékonyan gátolják.

Atomierő-mikroszkópos és fluoreszcens mikroszkópos vizsgálataink egyaránt igazolták, hogy vegyes populációt tartalmazó ipari hűtővízben rézfelületen kialakított, önszerveződött és LB-bevonatok jelentős mértékben gátolják a biofilm kialakulását, ezzel párhuzamosan a mikrobiológiai korróziót.



A
B

Amfifil molekulákból vizes szubfázison kialakított monomolekulás rétegek izotermái (A oszlop) és kompressziós modulusai (B oszlop); PS: palmitinsav; SzS: sztearinsav; PHS: palmitoil hidroxámsav; SzHS: sztearoil hidroxámsav

IRODALOMJEGYZÉK

1. Al-Taher F, Telegdi J, Kálmán E
Effect of divalent cations in Langmuir-Blodgett films on the protection of copper against corrosion
Materials Science Forum, 537-538: 9-14 (2007)
2. Keszthelyi T, Pászti Z, Rigó T, Hakkel O, Telegdi J, Guzzi L
Investigation of solid surfaces modified by Langmuir-Blodgett monolayers using sum-frequency vibrational spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy
Journal of Physical Chemistry B, 110 (17) : 8701-8714 (2006)
3. Telegdi J, Rigó T, Beczner J, Kálmán E
Influence of Langmuir-Blodgett nanolayers on microbial adhesion
Surface Engineering, 21 : 107-112 (2005)
4. Telegdi J, Rigó T, Kálmán E
Molecular layers of hydroxamic acids in copper corrosion inhibition
Journal of Electroanalytical Chemistry, 582 (1-2) : 191-201 (2005)
5. Rigó T, Mikó A, Telegdi J, Lakatos-Varsányi M, Shaban A, Kálmán E
Inhibition effect of hydroxamic and phosphonic acids Langmuir-Blodgett films on iron corrosion in sodium perchlorate solution
Electrochemical and Solid State Letters, 8 (10) : B51-B54 (2005)

A HIDROGÉN ÉS AZ ALKÁNOK AKTIVÁLÓDÁSA Pt,H-ZEOLIT HIDROIZOMERIZÁLÓ KATALIZÁTOROKON

Valyon József, Lónyi Ferenc

A „klasszikus mechanizmus” szerint a bifunkciós hidroizomerizáló katalizátorok fémkomponense, ami gyakran platina, hidrogénező-dehidrogénező aktivitásával vesz részt az alkánok hidrokonzverziójában, míg Brønsted-sav katalizátorkomponensen képződik a reakció aktív intermedierje, az alkilkarbénium ion. A kétféle aktív alakulat gyakorlatilag egymástól függetlenül fejt ki katalitikus hatását. Kinetikáját tekintve a Pt,H-zeolit katalizátorokon és a Pt/Al₂O₃ katalizátoron lejátszódó hidroizomerizáció nem különbözik egymástól, ugyanakkor a Pt/H-zeolitok lényegesen aktívabbak, szelektívebbek és tartósabbak. Valószínűnek látszik, hogy a Pt/H-zeolit katalizátorokon lejátszódó folyamatok különböznek a „klasszikus mechanizmus” folyamataitól. A legelfogadottabb nézetek szerint a zeolit katalizátorok kedvező tulajdonságai abból erednek, hogy a zeolit hordozón a platina részecskék (Pt⁰) diszperzitása nagy és a néhány atomos részecskék szoros kölcsönhatásban vannak a Brønsted-sav hidroxilcsoportokkal. A kölcsönhatásban az O-H kötés gyengül a platina részecske pedig részleges pozitív töltésre tesz szert (Pt^{δ+}). A nagy aktivitást annak tulajdonítják, hogy az ilyen aktív alakulatokon katalitikus átalakulás valamennyi részfolyamata egyetlen adszorpciós/deszorpciós lépésen belül megvalósulhat.

Eredményeink arra utalnak, hogy a hidrogénnel redukált Pt/H-zeolit katalizátorok fémes és negatív ráctöltést kompenzáló kationos platina atomokat és részecskéket tartalmaznak. Hidrogénben a fémrészecskéken homolitikus, a fémionokon heterolitikus hidrogén disszociáció játszódik le. A Brønsted-sav hordozón a fémes Pt-részecskékből tehát Pt-hidrid keletkezik. Az ionos részecskékből Pt-hidrid és Brønsted-savas hely keletkezik. A végeredmény tehát ugyanaz, függetlenül a Pt eredeti oxidációs állapotától. Noha az alkán aktiválódása a katalizátoron történhet a Haag-Dessau mechanizmussal (alkánprotonálódás és karbéniumion képződés H₂ vagy alkán lehasadással) is, úgy gondoljuk, hogy az ionos platinának is fontos szerepe lehet, hiszen a platina kationokon a reakció intermedier karbénium ion közvetlenül, egy C-H kötés heterolitikus hasadásával is képződhet.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Lónyi F, Valyon J
Szilárd savak Brønsted savasságának vizsgálata
In: IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár 2003 (Majdik K., Szerk.) Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, 2003, pp 293-295
2. Lónyi F, Valyon J, Pál-Borbély G
A DRIFT spectroscopic study of the N₂ adsorption and acidity of H-Faujasites
Microporous and Mesoporous Materials, 66 (2-3) : 273-282 (2003)
3. Kovács A., Valyon J
A hexán átalakulása H- és Pt/H-mordenit katalizátoron
In: X. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár 2004 (Majdik K., Szerk.) Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, 2004 pp 237-242
4. Lónyi F, Kovács A, Valyon J
A DRIFT spectroscopic study of the N₂ adsorption and acidic properties of H- and Pt/H-zeolites
In: Proc. of the 3rd FEZA, Prague, Czech Republic, August 23-26, 2005. Stud. Surf. Sci. Catal. 158, 869-876 (2005)
5. Kovács A, Valyon J, Lónyi F
An operando DRIFTS study of the conversion of hexane over H-ZSM-5 and H-mordenite
In: Proc. of the 8th Pannonian International Catalysis Symposium, Szeged, Hungary (Ed. I.: Pálinkó), 2006, pp. 161-166
6. Lónyi F, Kovács A, Valyon, J
Hexane isomerization and cracking activity and intrinsic acidity of H-zeolites and sulfated zirconia-titania
Journal of Physical Chemistry B, 110 (4) 1711-1721 (2006)
7. Lónyi F, Kovács A, Szegedi A, Valyon J
Activation of hydrogen and hexane over Pt,H-zeolite hydroisomerization catalysts
Journal of Catalysis 2007 (*előkészületben*)

A PERIODIKUS ÉPÍTŐEGYSÉG-MODELL ALUMÍNIUM ÉS BÓR ELOSZLÁSÁNAK JELLEMZÉSÉRE ZEOLITOKBAN

Korányi Tamás I., B.Nagy János*

A zeolitok vázszerkezete olyan periodikus, szerkezetileg változatlan ún. Periodikus Építő Egységekből (Periodic Building Units, PerBUs) építhető fel, melyek a zeolitok elemi celláinál kevesebb, de az ún. szekunder építőegységeknél több tetraédes (T) atomot tartalmaznak. Az alumínium (és/vagy az ezt helyettesítő bór) atomok elhelyezkedésének ismerete ezekben az építőegységekben azért nagyon fontos, mert ebből az ioncserélhető kationok lehetséges helyzetére, a hidrogénformájú zeolit saverősségére és a dezaluminálódás (alumíniumatomok kilépése a rácsból és a zeolitváz stabilizálódása) lehetséges mechanizmusára lehet következtetni.

A szakirodalomban eddig kevés figyelem fordult az alumíniumatomok pontos elhelyezkedésének meghatározására a zeolitokban, csak az ún. Löwenstein (Al-O-Al kapcsolat nem lehetséges) és Dempsey (Al atomok a lehető legtávolabb egymástól a rácsban) szabályig, ill. legújabban a T_x -helyek különböző mértékű Al atomok általi betöltöttségéig jutottak.

Kidolgoztuk előbb mordenit (MOR) és béta (BEA) zeolitokra, majd bórtartalmú BEA zeolitokra, később ezek dezaluminálódására is a Periodikus Építőegység Modellt, amit legújabban faujazitokra (FAU) és ferrieritekre (FER) is alkalmaztunk. Megállapítottuk, hogy a Dempsey-szabály a vizsgált négyféle zeolit közül szigorúan csak a faujazitokban érvényesül. MOR és BEA zeolitokban az Al atomok (utóbbiban a B is) a Löwenstein-szabály által megengedett lehető legközelebbi pozícióban helyezkednek el; a négytagú gyűrűkben vagy átlós helyzetben párosával, vagy magányosan fordulnak elő a Dempsey-szabállyal teljes ellentétben.

A dezaluminálódás mechanizmusa MOR és FER, valamint bórtartalmú ([Al,B]-BEA) és alumínium mentes ([B]-BEA) zeolitokban teljesen különböző. A folyamat során képződő, deformált tetraédes, vázhoz kapcsolódó Al atomokat tartalmazó PerBU egységek a mordenitekben (MOR) viszonylag stabilisak, a ferrieritekben (FER) viszont gyorsan elbomlanak. A bóratomok nagyobb része van deformált tetraédes, vázhoz kapcsolódó PerBU egységekben mint váz pozícióban a H-[B]-BEA zeolitokban, a H-[Al,B]-BEA zeolitokban éppen fordított a helyzet. A $H^+ \rightarrow NH_4^+$ ioncsere során a vázhoz kapcsolódó, oktaédes Al atomok visszalépnek a vázba, ezzel szemben a vázhoz kapcsolódó, trigonális bóratomok teljes mértékben eltávoznak a [B]-BEA és [Al,B]-BEA zeolitokból.

*FUNDP, Namur, Belgium

IRODALOMJEGYZÉK

1. Korányi TI, Föttinger K, Vinek H, Nagy JB
Characterization of aluminium siting in MOR and BEA zeolites by ^{27}Al , ^{29}Si NMR and FTIR spectroscopy
Studies in Surface Science and Catalysis, 158 : 765-772 (2005)
2. Korányi TI, Nagy JB
Distribution of aluminum in different Periodical Building Units of MOR and BEA zeolites
Journal of Physical Chemistry B, 109 (33) : 15791-15797 (2005)
3. Korányi TI, Nagy JB
Elucidating the dealumination mechanism of mordenites by their Periodical Building Unit (PBU) structure
In: Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region, Proceedings of the 8th Pannonian International Symposium on Catalysis, Szeged, Hungary (Ed. Pálinkó I), Hungarian Zeolite Association, 2006, pp 150-155
4. Korányi TI, Nagy JB
Distribution of aluminum and boron in the Periodical Building Units of boron-containing β zeolites
Journal of Physical Chemistry B, 110(30) : 14728-14735 (2006)
5. Mihályi RM, Pál-Borbély G, Beyer HK, Szegedi Á, Korányi TI
characterization of aluminum and boron containing beta zeolites prepared by solid-state recrystallization of magadiite
Microporous and Mesoporous Materials, 98 : 132-142 (2007)
6. Korányi TI, Nagy JB
Distribution of aluminum in the Periodical Building Units of faujasites
Journal of Physical Chemistry C, 111 : 2520-2524 (2007)

A BUTÉN SZELEKTÍV VÁZIZOMERIZÁCIÓJA FERRIERIT KATALIZÁTOROKON

Onyestyák György

A szénhidrogénipar növekvő izobutén szükségletét a butén szénlánc katalitikus izomerizálásával lehet kielégíteni. Sajnos az izomerizációban aktív katalizátorok gyorsan fáradnak és a termékegyben számos egyéb termék is megjelenik, például oktének és különféle krakktermékek. A katalizátorfejlesztés legfőbb célja a vázizomerizációs szelektivitás növelése. A lejátszódó elsődleges és másodlagos reakciók viszonylagos sebességét, azaz a szelektivitást a reakciókörülmények, a koncentrációviszonyok és az egyes átalakulások sebességi állandói mellett a reaktáns és termék molekulák diffúziós anyagtranszport sebessége határozza meg a zeolit mikropórusaiban. Szelektivitásukkal kitűntek a ferrierit katalizátorok. A ferrierit butén vázizomerizációs szelektivitása sajátos rácsszerkezetéből fakad. Mindamelllett a H-ferrierit preparátumok butén konverziós aktivitására és szelektivitására a nagy változatosság a jellemző. Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy hasonló kémiai összetételű, ferrierit szerkezetű katalizátorok egészen eltérő aktivitásúak, más esetben pedig összetételükben erősen különböző katalizátorok aktivitása alig különbözött. Ez arra utalhat, hogy a katalitikus reakció gyors a diffúziós anyagtranszporthoz képest, és az átalakulásban csak a katalizátor szemcsék vékony külső rétege tud részt venni. Érthető, hogy ilyenkor a katalizátor teljes tömegére átlagolt összetétel nincs összefüggésben a katalitikus aktivitással, és ezért az aktív katalizátortérfogat szerkezeti és kémiai jellemzőiből kiindulva kell és lehet a katalitikus hatást értelmezni.

Megfigyelhető volt, hogy zeolitvázon kívüli alkotóelemek, melyek lehetnek a zeolitrács részei, mint a rácsöltést kompenzáló kationok, illetve lehetnek a zeolitrácshoz nem tartozó komponensek, például Al-oxid képződmények vagy a reakció során képződő koks, a szelektivitást jelentősen befolyásolják, adott esetben javulását eredményezhetik. A szelektivitásra kifejtett hatás a diffúziós viszonyok megváltozásával lehet kapcsolatban.

A vizsgált ferrierit katalizátorok különböztek Si/Al arányukban, kation összetételükben, vázon kívüli Al-tartalmukban és a reakció közben képződő széntartalmú lerakódások mennyiségében is. Kimutattuk, hogy a vázszerkezeten kívüli katalizátoralkotók jelenléte megnöveli a mikropórusok diffúziós ellenállását, azaz csökkenti a katalizátor hatásos térfogatát, és végeredményben javítja az izobutén- szelektivitást.

A diffúziós anyagtranszport sebességének tudatos és célszerű módosításával, valamint a reakció körülmények alkalmas megválasztásával közel 100 %-os izobutén-szelektivitást és magas izobutén-kihozatalt lehetett elérni.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Onyestyák Gy, Pál-Borbély G, Rees LVC
Dynamic studies of H-ferrierites made by hydrothermal and dry state synthesis
Microporous and Mesoporous Materials, 43 : 73-81 (2001)
2. Onyestyák Gy, Valyon J, Rees LVC.
An FR study of the diffusion of n- and i-butene in zeolite ZSM-5, ferrierite, and theta-1
Solid State Ionics, 141-142 : 93-97 (2001)
3. Onyestyák Gy, Valyon J., Pál-Borbély G., Rees LVC
The skeletal isomerization of n-butene over ferrierite catalysts
Applied Surface Science, 196 : 401-407 (2002)
4. Onyestyák Gy, Valyon J, Pál-Borbély G, Rees LVC
Catalytic and mass transport properties of ferrierites: the skeletal isomerization of butene
Studies in Surface Science and Catalysis, 154 : 2316-2322 (2004)
5. Onyestyák Gy
Skeletal isomerisation of butene over natural ferrierite
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 90 : 179-186 (2007)
6. Onyestyák Gy
Comparison of butene skeletal isomerisation selectivity over a pair of commercial H-ferrierites
Microporous and Mesoporous Materials (2007) (*elfogadva*)

AZ ELŐKEZELÉS UTÁNI HŰTÉS ATMOSZFÉRÁJÁNAK HATÁSA AZ Au/Al₂O₃ ÉS Au/MgO KATALIZÁTOROK CO OXIDÁCIÓS VISELKEDÉSÉRE

Szabó Gy. Ervin, Tompos András, Hegedűs Mihály, Szegedi Ágnes, Margitfalvi L. József

A hordozós aranykatalizátorok nagy tudományos érdeklődést váltottak ki a különböző oxidációs reakciókban megfigyelt nagy aktivitásuk miatt. A MgO-nak és különböző átmeneti fémek oxidjainak aktivitásnövelő hatását már korábban tanulmányoztuk Al₂O₃-hordozós aranykatalizátorokon CO oxidációjában.

Ismeretes, hogy az aranykatalizátorok aktivitása nagymértékben függ a reakció előtt alkalmazott előkezeléstől. Az Au/TiO₂ katalizátorok oxigénes előkezelés után mutatnak nagy aktivitást, míg az Au/MgO katalizátorok redukció után.

CO hőmérséklet-programozott oxidációs méréseink során egy újabb aktivitást befolyásoló tényezőt figyeltünk meg, nevezetesen azt, hogy a katalizátorok redukciós előkezelése után lehűtésekor alkalmazott redukzív vagy inert atmoszféra nagymértékben befolyásolja a katalizátor aktivitását. Ezért ezt a hatást is szisztematikusan tanulmányoztuk az általunk előállított katalizátortípusokon.

Azt tapasztaltuk, hogy az Al₂O₃-, valamint a MgO/Al₂O₃- és MgAl₂O₄-hordozós aranykatalizátorok esetében a hidrogénes hűtést követően nagyobb konverzióértékeket kaptunk. A mangánnal módosított Al₂O₃-hordozós, valamint a MgO-hordozós aranykatalizátorok esetében már a héliumos hűtés eredményezett aktívabb katalizátort. Általában a hűtési atmoszféra hatása annál erőteljesebb volt, minél nagyobb volt a katalizátor aranytartalma. A vassal módosított hordozós aranykatalizátorok esetében alacsony CO oxidációs hőmérsékleten a He-os hűtés, magas hőmérsékleten a H₂-es hűtés adott nagyobb konverziót. A kobalttal való módosítás esetében a H₂-ben hűtött katalizátorokon kaptunk nagyobb konverziót.

Az FTIR mérésekben a hidrogénben hűtött mintákon a CO abszorpciós sávok kisebb hullámszámok felé történő eltolódását tapasztaltuk a vákuumban hűtött minták spektrumaihoz képest. Ez egyrészt a CO adszorpció erősebb voltára, másrészt az arany nanoklaszteren történő parciális pozitív töltés csökkenésére utal.

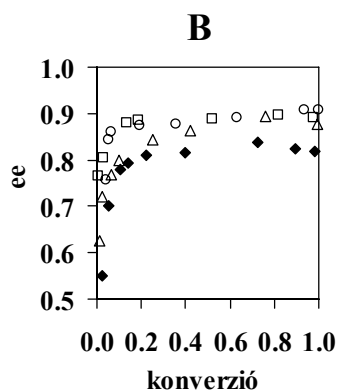
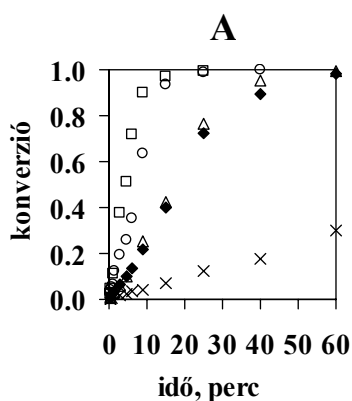
IRODALOMJEGYZÉK

1. Szabó EGY, Hegedűs M, Szegedi Á, Sajó I, Margitfalvi JL
CO oxidation over Au/Al₂O₃ catalysts modified by MgO
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 86 (2) : 339-345, (2005)
2. Szabó EGY, Tompos A, Hegedűs M, Szegedi Á, Margitfalvi JL
The influence of cooling atmosphere after reduction on the catalytic properties of
Au/Al₂O₃ and Au/MgO catalysts in CO oxidation
Applied Catalysis A: General, 320 : 114-121 (2007)

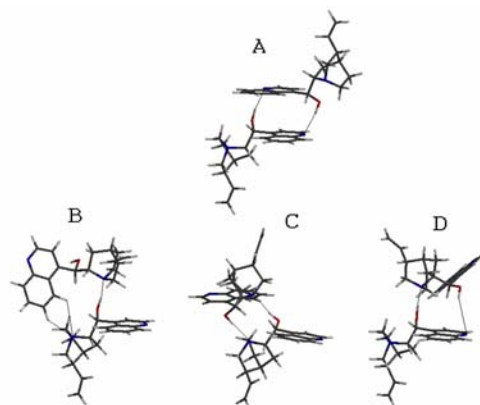
CINKONIDIN DIMEREK KIALAKULÁSA ÉS HATÁSA A PIROSZŐLŐSÁV-ETILÉSZTER ENANTIOSZELEKTÍV HIDROGÉNEZÉSÉBEN

Margitfalvi L. József, Tólas Emília, Zsila Ferenc, Kristyán Sándor

Irodalmi adatok arra utalnak, hogy a cinkona alkaloidok oldataikban dimereket és többtagú asszociátumokat képezhetnek. A cinkona alkaloidokat széles körben alkalmazzák heterogén katalitikus aszimmetrikus hidrogénezési reakciókban királis módosítóként. Munkánk célja az volt, hogy megvizsgáljuk a dimerképződést és hatását a piroszőlősav-etilészter folyadékfázisú heterogén katalitikus enantioszelektív hidrogénezésében. Korábbi vizsgálataink szerint e reakcióban az akirális tercier aminok (ATA) hozzáadása nemcsak a reakciósebességet, hanem az enantioszelektivitást is növeli, amennyiben aprotikus oldószert és alacsony cinkonidin koncentrációt alkalmazunk (1. ábra). Az ATA megfigyelt pozitív hatása látszólagos cinkonidinkoncentráció-emelkedéssel magyarázható, amit a dimerképződés visszaszorításának tulajdonítottunk, ui. a dimerforma inaktív módosító. *Ab initio* számításaink eredményeképpen négy valószínű cinkonidin dimer konfigurációt találtunk (2. ábra) kb. 11-13 kcal/mol stabilizációs energiával [1]. A dimerképződés ATA-által történő visszaszorítását cirkuláris dikroizmus spektroszkópiai mérésekkel is igazoltunk.



1. ábra



2. ábra

IRODALOMJEGYZÉK

1. Margitfalvi JL, Tálas E, Zsila F, Kristyán S
Dimer formation of cinchonidine in liquid phase, its relevance to the heterogeneous catalytic enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate
Tetrahedron: Asymmetry 18 : 750 (2007).

NAGY DISZPERZITÁSÚ, STABIL ARANY NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA TITÁNDIOXID FELÜLETEN

Deák László, Berkó András, Óvári László, Kiss Anna, Majzik Zsolt, Kiss János

Vizsgálatainkat M.S. Chen és D.W. Goodman (2004, Science, 306, 252-255) közleményére alapoztuk, amelyben arról számolnak be, hogy a Mo(112) felületen kialakított, monoréteg vastagságú TiO_x filmre felvitt kétréteges, teljes nedvesítést mutató Au nanorészecskék kiemelkedő aktivitást mutatnak az alacsony hőmérsékletű $\text{CO}+\text{O}_2$ reakcióban. Kísérleteink annak a tisztázására irányultak, hogy mi a molibdén-adalékolás hatása az arany nanorészecskék stabilitására és diszperzítésára sztöchiometrikus és redukált (oxigénhiányos) titándioxid felületeken.

A különböző tömegarányokban kialakított Mo és Au nanorészecskék jellemzésére használt kísérleti módszerek a kisenergiájú ionszórás spektroszkópia (LEIS), pásztázó alagútmikroszkópia (STM), röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS) és Auger-elektron spektroszkópia (AES) voltak.

LEIS kísérletekkel igazoltuk, hogy a 300 K-en tartott, arannyal fedett titándioxidra felvitt molibdén a 2D arany nanorészecskéket beborította, míg a 3D klaszterek diszperzítésát jelentősen megnövelte. Az utóbbi jelenség megfigyeléséhez szükséges legkisebb felületi koncentrációk: $\sim 0,6$ monoréteg (MR) arany és $\sim 0,3$ MR molibdén. Az STM-felvételek egyértelműen bizonyítják, hogy a fordított adszorpciós sorrend is az arany diszperzítésének megnövekedéséhez vezet. A 300 K-en talált diszperzítés-növekedés arra utal, hogy a Mo-Au kötési energia nagyobb, mint a sztöchiometrikus titándioxid felületén kialakított 3D arany nanorészecskékre jellemző Au-Au kötési energia.

Az arannyal borított, oxigénhiányos titándioxid felület 900 K-re fűtéskor az aranyrészecskék jelentősen szinterelődtek, miközben a titándioxid-felület sztöchiometriai összetétele az oxigénnek a tömbből a felületre történő diffúziója következtében helyreállt. Ezzel szemben, a molibdénnel adalékolt ($\sim 1\text{MR Au} + \sim 0,5 \text{MR Mo}$), redukált titándioxid-felület 900 K-re fűtése az aranyréteg szétterjedéséhez vezetett. A hőkezelés során a Ti egy része Ti^{3+} formában maradt, ami arra utal, hogy a titándioxid felület redukált állapota fontos szerepet játszik az arany nanorészecskék termikus stabilitásának fenntartásában. A Mo szerepe az, hogy a hőkezelés közben a titándioxid-felületére migráló oxigénnel elreagál és ezzel hozzájárul a titándioxid redukált állapotának megőrzéséhez.

Összegezve, a Mo-adalékolás megnöveli az arany nanorészecskék diszperzitását és termikus stabilitását, ami hatékonyabb TiO₂/Au katalizátorok előállításának lehetőségét hordozza.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Bugyi L, Berkó A, Óvári L, Kiss AM, Kiss J
Enhanced dispersion and stability of gold nanoparticles on TiO₂(110) in the presence of molybdenum
Langmuir (*közlésre benyújtva*)

SZERKEZETI KÉMIAI SEKCIÓ

ELEKTRONGERJESZTETT ÁLLAPOTOK HULLÁMFÜGGVÉNYÉNEK TÖMÖR FELÍRÁSA ÉS HATÉKONY ÉRTELMEZÉSE

Mayer István

Az elektrongerjesztett állapotok legegyszerűbb leírását adó CIS (valamint TDHF, TDDFT) hullámfüggvényeket a kanonikus molekulapályák közötti átmeneteket leíró $n_{occ} \times n_{virt}$ méretű C koefficiensmátrix határozza meg, ahol n_{occ} , illetve n_{virt} a betöltött és virtuális pályák száma. (Vagyis a hullámfüggvény általános esetben $n_{occ} \times n_{virt}$ komponens összege.) Sikertelenül azonban bebizonyítani [1], hogy az ún. szinguláris értékek szerinti felbontás módszere segítségével az ilyen hullámfüggvény mindig felírható legfeljebb $n = \min(n_{occ}, n_{virt})$ darab, *optimalizált betöltött, ill. virtuális pályák közötti gerjesztés* összegeként is. Ehhez meg kell keresni azokat az U és V ortogonális (valós uniter) mátrixokat, amelyek segítségével a C mátrix általánosított diagonális alakra hozható:

$$U^T C V = \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 & 0 & & \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 & 0 & & \\ & & \dots & & & & \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{n-1} & 0 & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \lambda_n & & \\ & & & & & & 0 \end{pmatrix}$$

(Az ilyen U , V mátrixok standard lineáris algebrai eljárások segítségével mindig meghatározhatók.) Ekkor az i -edik átmenet a

$$\psi_i^o = \sum_{j=1}^{n_{occ}} U_{ji} \varphi_j^o, \quad \psi_i^v = \sum_{j=1}^{n_{virt}} V_{ji} \varphi_j^v$$

transzformált betöltött, ill. virtuális pályák között értendő, és ennek relatív súlyát a gerjesztett hullámfüggvényben a λ_i^2 mennyiség határozza meg. A gyakorlatban csak egy vagy legfeljebb néhány λ_i érték szokott zérustól számottevően különbözni, így a hullámfüggvény könnyen értelmezhetővé válik [2].

Ha a molekulában két hasonló kromofor van, akkor a leírt módon kapott pályák általában a kettő között delokalizáltak lesznek; mód van azonban arra, hogy ezekből rekonstruáljuk az eredeti betöltött és virtuális kromofor pályákat, valamint a λ_i értékek alapján meghatározzuk "lokális", ill. "kereszt-gerjesztések" relatív súlyát a gerjesztett állapotban.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Mayer I
Using singular value decomposition for a compact presentation and improved interpretation of the CIS wave functions
Chemical Physics Letters, 437 : 284-286 (2007)
2. Mayer I
Identifying a pair of interacting chromophores by using SVD transformed CIS wave functions (*előkészületben*)

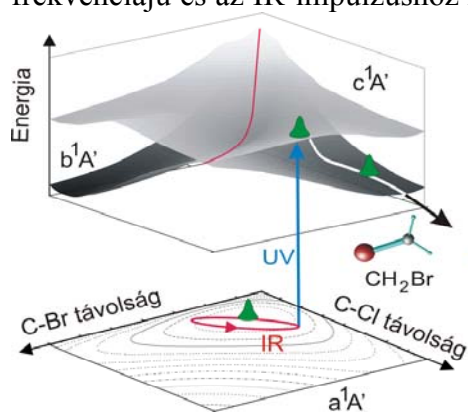
A CH₂BrCl MOLEKULA FOTODISSZOCIÁCIÓJÁNAK ELMÉLETI VIZSGÁLATA ÉS SZABÁLYZÁSA

Rozgonyi Tamás, Leticia González*

Az ózonzópusztításában játszott szerepük mellett a halometán molekulák, köztük a CH₂BrCl, a femtoszekundumos kémia kedvelt prototípismolekulái is. Ultraibolya (UV) sugárzás hatására a CH₂BrCl-ben elektronok gerjesztődnek a $\sigma^*(\text{C-Br})$, illetve $\sigma^*(\text{C-Cl})$ pályákra, amit egyik vagy másik halogénatom leszakadása követ. A disszociációs folyamatot a gerjesztett elektronállapotok közti nem-adiabatikus átmenetek erősen befolyásolják.

Célunk a disszociációs folyamat alaposabb megértése és ez alapján olyan kvantumszabályzási eljárás kidolgozása volt, amely egyszerű lézertimpulzusok segítségével képes az erősebb C-Cl kötést felszakítani a gyengébb C-Br kötés megtartásával. Az ilyen jellegű, a hagyományos kémiai eljárásokkal nehezen, vagy egyáltalán nem megoldható feladatok a femtoszekundumos kémia tipikus kihívásai. Jelen munkánk előzményeként meghatároztuk a CH₂BrCl molekula, valamint a CH₂Br és CH₂Cl gyökök UV-spektrumát; és a kísérleti eredményekkel jó egyezést kaptunk [1,2]. Ezekhez a számításokhoz a másodrendű perturbációszámítással korrigált multikonfigurációs CASSCF-eljárást, az ún. MS-CASPT2-t alkalmaztuk.

A bemutatandó munkában ugyanezen módszerrel meghatároztuk a legkisebb energiájú, A' szimmetriájú szinglet gerjesztett állapotok elektronszerkezetét, a hozzájuk tartozó, C-Br és C-Cl koordináták által kifeszített kétdimenziós potenciálfelületeket. Megmutattuk, hogy a felületek kb. 3 Å szén-halogén távolságnál kónikususan kereszteződnek [3]. A fotodisszociációt kvantumdinamikai szimulációval modelleztük, ahol a gerjesztett állapotok közötti nem-adiabatikus kölcsönhatást is figyelembe vettük. A disszociáció sebességére és az elágazási arányra kapott eredményeink alapján a kvantumszabályzásra egy infravörös (IR) és egy UV lézertimpulzust kombináló eljárást adaptáltunk. Az eljárást az ábra szemlélteti. Eszerint egy rövid és intenzív, a C-Cl rezgési módusra hangolt IR-impulzus egy oszcilláló hullámcsomagot generál a molekula a¹A' alapállapotában. Egy megfelelő frekvenciájú és az IR-impulzushoz képest optimálisan késleltetett UV-impulzus a molekulát a



b¹A' állapotba gerjeszti akkor, amikor a C-Cl kötés épp meg van nyúlva. Mivel a b¹A' potenciálfelület ezen része a C-Cl koordináta irányába lejt, a gerjesztés hatására az egyébként erősebb C-Cl kötés szakad fel. Modell-számításaink szerint az említett eljárással az elágazási arány megfelelően orientált molekulák esetén több mint háromszorosára is növelhető.

*Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie, Germany

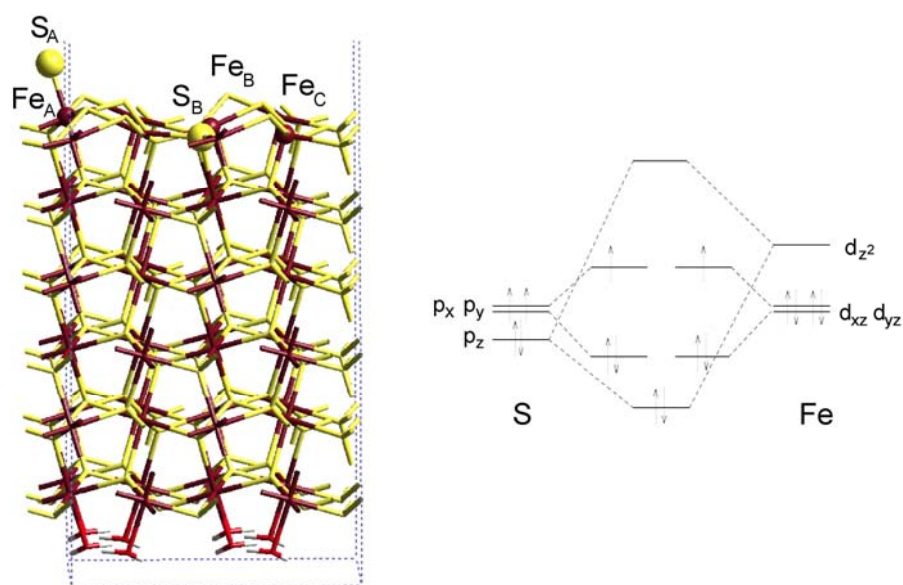
IRODALOMJEGYZÉK

1. Rozgonyi T, Feurer T, González L
A MS-CASPT2 study of the low-lying electronic excited states of CH₂BrCl
Chemical Physics Letters, 350 : 155-164 (2001)
2. Rozgonyi T, González L
Photochemistry of CH₂BrCl: an ab initio and dynamical study
Journal of Physical Chemistry A 106 : 11150-11161 (2002)
3. Rozgonyi T, González L
On the location of conical intersections in CH₂BrCl using MS-CASPT2 methods
Journal of Physical Chemistry A 110 (34) : 10251-10259 (2006)

Fe(IV): EGY RITKA OXIDÁCIÓS ÁLLAPOT EGY GYAKORI ÁSVÁNYON

Stirling András

A pirit (FeS_2) ásvány számtalan geokémiai, környezeti, fotokémiai és technológiai folyamatban játszik alapvető szerepet: pl. bányatavak savasságának okozója, katalizátorként használatos, napelemek ígéretes komponense lehet, prebiotikus molekulák képződésében játszhatott fontos szerepet stb. Az ásvány kémiai tulajdonságait és reaktivitását nagyban befolyásolják felületi és az ott található hibahelyek sajátosságai. Elméleti munkánk során célunk a kísérletekkel már jól leírt legaktívabb hibahelyek szerkezetének, elektronikus és kémiai tulajdonságainak meghatározása volt. A kísérletek alapján legreaktívabbnak mutató hibahelyet számításaink egy felületi Fe–S egységnek jósolják, ahol egy felszíni, egyébként ötszörösen koordinált vasatomhoz egy kénatom kapcsolódik. Ez a szerkezeti egység triplet elektronállapotú és benne a vas kation +4-es oxidációs állapotú. A kötésrendszerét egy egyszerű mechanizmus írja le, amelyet az alábbi ábrán, a használt szerkezeti modellel együtt mutatok be:



A vas oxidációs állapotai közül a +2 és +3 állapotok igen gyakoriak. Ezzel szemben a magas oxidációs állapotok igen ritkák: a +6 állapot csupán a FeO_4^{2-} anionban található, míg +4-es oxidációs állapotot mindössze a Fenton-reakcióban, illetve vas-porfirin származékok oxidációjakor posztuláltak. A számításaink tehát új kémiai környezetben jósolják a Fe(IV) állapot jelenlétét: a kristály felszínén. Az előadásban szó lesz még a hibahely érdekes elektronszerkezetének a szerkezetre és a reaktivásra gyakorolt hatásáról is.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Stirling A, Bernasconi M, Parrinello M
Ab initio simulation of water interaction with the (100) surface of pyrite
Journal of Chemical Physics, 118 (19) : 8917-8926 (2003)
2. Stirling A, Bernasconi M, Parrinello M
Ab initio simulation of H₂S adsorption on the (100) surface of pyrite
Journal of Chemical Physics, 119 (9) : 4934-4939 (2003)
3. Stirling A, Bernasconi M, Parrinello M
Defective pyrite (100) surface: An ab initio study
Physical Review B, 75 : 165406-165413 (2007)

GERJESZTETT SZUPRAMOLEKULÁK FLUORESZCENCIÁS SAJÁTSÁGAI

Megyesi Mónika, Miskolczi Zsombor, Biczók László

A szupramolekulák reverzibilis folyamatban, alkotórészeik spontán önszerveződésével keletkező, jól definiált szerkezetű részecskék. Sajátságukat eddig főként alapállapotban tanulmányozták, fényelnyelést követő folyamataik kevésbé ismertek. Munkánk fő célja, hogy feltárjuk a gerjesztett szupramolekulák energiavesztési folyamatait befolyásoló tényezőket, és az elért eredmények alapján új fluoreszcenciás jelzőanyagokat fejlesztünk ki.

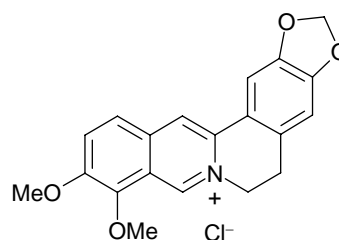
Vizsgálatainkhoz modellvegyületként egy rákellenes hatású, természetes izokinolin-vázis alkaloidot, a berberint választottuk, mert kimutatására fontos lenne kidolgozni egy érzékeny analitikai módszert, ugyanis vízben elhanyagolható mértékben fluoreszkál.

Igazoltuk, hogy a berberin erősen kötődik epesav aggregátumokhoz, valamint 4-szulfátokalixarén és kukurbituril típusú makrociklusos vegyületekhez. Fluoreszcencia élettartama

rendkívül érzékenyen mutatta, hogy különféle szerves oldószerek miként módosítják az epesav aggregátumok szerkezetét. Megállapítottuk, hogy a berberin az első olyan fluoreszcenciás jelzőanyag, mely képes mind az elsődleges, mind a másodlagos epesav aggregátumokhoz kapcsolódni, és tükrözni azok relatív koncentrációjának illetve méretének változását.

Berberin és 4-szulfátokalixarének közötti kölcsönhatás szisztematikus vizsgálatával kimutattuk, hogy a kalixarén-makrociklus mérete határozza meg a szupramolekuláris komplex stabilitását, míg a közeg pH-ja több nagyságrendnyit módosítja a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjét. Legnagyobb, kb. 40-szeres fluoreszcenciaintenzitás növekedést a 4-szulfátokalix[8]arénhez kapcsolódás okoz savas közegben. A pH növelésekor a makrociklus egyre több fenolcsoportja deprotonálódik, és a keletkező fenolát elektront képes átadni a szingulett gerjesztett berberinnek, ami fluoreszcencia kioltást okoz.

Berberin-kukurbit[7]uril komplex képződés hatására több mint ötszázszoros fluoreszcenciaintenzitás növekedést tapasztaltunk, ami lehetővé teszi nanomól/dm³ alatti berberin koncentrációk mérését is, és alapul szolgálhat nagyérzékenységű fluoreszcenciás szenzor kifejlesztéséhez.



Berberin

IRODALOMJEGYZÉK

1. Megyesi M, Biczók L
Considerable fluorescence enhancement upon supramolecular complex formation between berberine and p-sulfonated calixarenes
Chemical Physics Letters, 424 (1-3) : 71-76 (2006)
2. Miskolczy Zs, Biczók L, Jablonkai I
Effect of hydroxylic compounds on the photophysical properties of ellipticine and its 6-methyl derivative: The origin of dual fluorescence
Chemical Physics Letters, 427 (1-3) : 76-81 (2006)
3. Miskolczy Zs, Biczók L
Fluorescent properties of hydrogen-bonded ellipticine: A special effect of fluoride anion
Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 182 (1) : 82-87 (2006)
4. Miskolczy Zs, Nyitrai J, Biczók L, Sebők-Nagy K, Körtvélyesi T
Photophysical properties of novel cationic naphthalimides
Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 182 (1): 99-106 (2006)
5. Vanyúr R, Biczók L, Miskolczy Zs
Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 299: 256–261 (2007)
6. Miskolczy Zs, Biczók L, Jablonkai I
Dual fluorescence of 1-hydroxy-substituted Nile Red dye in the red and near-infrared spectral range: Excited-state proton transfer along intramolecular hydrogen bond
Chemical Physics Letters (*nyomdában*)
7. Megyesi M, Biczók L
Berberine alkaloid as a sensitive fluorescent probe for bile salt aggregates
Journal of Physical Chemistry B (*nyomdában*)

ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI SZEKCIÓ

NYLON-6,6 PIROLÍZISOLAJ KOMPONENSEINEK ÁTALAKULÁSA ZEOLITOKON

Bozi János, Czégény Zsuzsanna, Blazsó Marianne

A műanyag-hulladékok hasznosításának az utóbbi években egyre inkább elterjedő, környezetvédelmi szempontból is sikeres megoldása a kiindulási anyag visszanyerése [1]. Poliészterek, poliamidok és egyéb szolvólízissel bontható polimerek esetében egyszerű eljárással juthatunk a polimerek kiindulási anyagaihoz. A szénhidrogén láncpolimerek és térhálós gyanták pedig inert atmoszférában hevítve bomlanak monomerekre és oligomerekre. A pirolízis olajok összetevői közül a halogén- és nitrogéntartalmú szerves vegyületekre kell különös figyelmet fordítanunk, amelyek egy része már önmagában is veszélyes az élővilágra, továbbá amelyek elégeésekor mérgező termékek képződhetnek (poliklór-dioxinok, nitrogén-oxidok).

Ebben a munkában szilárd fázisú katalizátorok alkalmazhatóságát tanulmányozzuk az elektronikai és gépkocsi hulladékokban gyakran jelentős mennyiségben található Nylon-6,6 pirolízis olajának módosítására. A katalitikus átalakítást közvetlenül a pirolízis termékek képződését követve végezzük el, zeolit ágyon átvezetve a gőzfázisú termékeket. Ez a kísérleti elrendezés egyrészt követi a korszerű technológiai megvalósítás folyamatát, másrészt biztosítja a kísérletek reprodukálható kivitelezhetőségét analitikai méretű berendezésben [2].

Kísérleteink során pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria (Py-GC/MS)-módszerrel elemeztük az alifás poliamid hőbomlásának illékony termékeit, és vizsgáltuk, hogy a különböző pórusméretű nátrium- és hidrogénionokat tartalmazó zeolitok milyen hatást gyakorolnak a termék eloszlásra. A Nylon-6,6 hőbomlása során telítetlen szénhidrogén gázok, ciklopentanon, valamint számos, többnyire alifás nitrogénvegyület képződik (aminok, nitrilek ciklikus amidok). Megfigyeléseink szerint a nátriumionokat tartalmazó Y-zeolitok a nagyobb molekulatömegű hőbomlástermékeket krakkolják, a hidrogéniont tartalmazóak pedig aromás vegyületekké való átalakulásukat segítik elő.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Blazsó M
Composition of liquid fuels derived from the pyrolysis of plastics
In: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics (Eds. J. Scheirs, W. Kaminsky),
Wiley, 2006, pp. 315-344
2. Blazsó M, Czégény Z
Catalytic destruction of brominated aromatic compounds studied in a catalyst microbed
coupled to gas chromatography/mass spectrometry
Journal of Chromatography A, 1130 : 91-96 (2006)
3. Bozi J, Czégény Z, Mészáros E, Blazsó M
Thermal decomposition of flame retarded polycarbonates
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79 : 337-345 (2007)

KÍSÉRLETTERVES PIII FELÜLETKEZELÉS POLIETILÉN CSÍPŐPROTÉZIS-VÁPÁK KOPÁSÁLLÓSÁGÁNAK NÖVELESÉRE

Tóth András, Bertóti Imre, Mohai Miklós, Ujvári Tamás

Humán csípőízületi protézisek alapanyagául szolgáló ultranagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) felületét plazmaimmerziós ionimplantációs (PIII) módszerrel kezeltük. Tervezett kísérletek alapján feltártuk a gyorsítófeszültség, a felületegységre eső dózis és dózisteljesítmény változásának hatását a felületi kémiai és a nanomechanikai tulajdonságok (keménység, modulus, kopásállóság) alakulására. A kezeletlen és a különböző plazmagázokban (hidrogén, hélium, nitrogén) kezelt minták minőségi, mennyiségi és kémiai kötés szerkezeti analizisét XPS-módszerrel végeztük, melynek során elsősorban a karakterisztikus fotoelektron-csúcsokat, a vegyértéksávot és a C 1s csúcs plazmonvesztési energiáját vizsgáltuk.

E kutatások, valamint a konzorcium többi tagja (MTA MFA, Szegedi Egyetem, Protetim Kft.) munkájának eredményeképpen sikerült lényegesen megnövelni az UHMWPE kopásállóságát. A kutatási eredményeket a hódmezővásárhelyi Protetim Kft. alkalmazza megnövelt élettartamú csípőízületi protézisek gyártására.

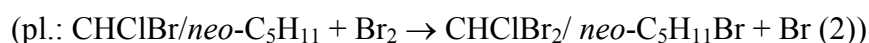
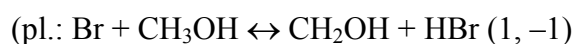
IRODALOMJEGYZÉK

1. Tóth A, Mohai M, Ujvári T, Bertóti I
Hydrogen plasma immersion ion implantation of ultra-high molecular weight polyethylene
Surface and Interface Analysis, 38 (4) : 898-902 (2006)
2. Tóth A, Mohai M, Ujvári T, Bertóti I
Advanced surface modification of ultra-high molecular weight poly(ethylene) by helium plasma immersion ion implantation
Polymers for Advanced Technologies, 17 (11-12) : 898-901 (2006)
3. Tóth A, Bertóti I., Mohai M, Ujvári T
Surface modification of polyethylene by nitrogen PIII: Surface chemical and nanomechanical properties
Materials Science Forum, 537-538 : 255-262 (2007)
4. Bertóti I, Mohai M, Tóth A, Ujvári T
Nitrogen-PBII modification of ultra-high molecular weight polyethylene: Composition, structure and nanomechanical properties
Surface and Coatings Technology, 201: 6839-6842 (2007)

A REAKCIÓKINETIKUSOK RÉGI-ÚJ KEDVENCE: A BRÓMATOM GÁZFÁZISÚ ELEMI REAKCIÓI

Dóbé Sándor

A brómatom reakcióinak vizsgálata a reakciókinetikusok újra- és újra előtérbe kerülő népszerű kutatási területe, gyakorlatilag a kémiai kinetika tudományának megszületése óta. Ez azzal magyarázható, hogy a Br-reakciók fontos szerepet játszanak számos összetett kémiai folyamat mechanizmusában (fotobrómozás, tűzoltóanyagok, „ózonlyuk” keletkezése stb.) és általuk a reakciókinetika jónéhány alapvető kérdése tanulmányozható (a kémiai láncreakciók törvényszerűségei, nem-Arrhenius típusú hőmérsékletfüggés stb.). Az elmúlt 8–10 évben főleg két reakciócsalád körében vizsgáltuk a brómatom elemi reakcióinak kinetikáját:



Az (A) „brómozási egyensúlyi” reakciók vizsgálatával több szabadgyök képződési entalpiáját határoztuk meg, és hozzájárultunk a „negatív aktiválási energiák” kérdésével kapcsolatos vita eldöntéséhez a szakirodalomban. A (B) konverziós reakcióknak a troposzféra ózonkoncentrációjának alakításában van szerepe, és így fontosak a világméretű felmelegedés és a légkör kémiájának kölcsönhatásában. Néhány fontosabb eredményünk a következő:

Reakció	Alapkutatási eredmény	Gyakorlati következmény
$\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ (1) $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$ (-1) [1]	Pontos CH_2OH képződési entalpia, amit a IUPAC javasol.	A metán és metanol új égési mechanizmusa.
$\text{Br} + \text{RCHO}$ (3) $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CCl}_3$ [2]	A szubsztituensek induktív hatásának meghatározása.	A Br-atom képes iniciálni az aldehidek légköri lebomlását.
$\text{Br} + \text{CH}_2\text{ClBr}$ (4) [6]	Az Arrhenius-törvény széles T -tartományban érvényes.	A CH_2ClBr légköri lebomlása viszonylag gyors.
$\text{CH}_3\text{O} + \text{HBr}$ (5) $\text{CH}_3\text{O} + \text{Br}_2$ (6) [3]	Az (5) reakció igen gyors, a (6) meglepően lassú [5].	(5) Hatékony lehet a légköri Br-konverzióban.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Dóbé S, Bérces T, Turányi T, Márta F, Grussdorf J, Temps F, Wagner HG
Direct kinetic studies of the reactions $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$: The heat of formation of CH_2OH
Journal of Physical Chemistry, 100 : 19864-19873 (1996)
2. Szilágyi I, Imrik K, Dóbé S, Bérces T
Kinetics of the reactions of bromine atoms with a series of aliphatic aldehydes at 298 K
Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 102 : 79-84 (1998)
3. Jodkowski JT, Rayez MT, Rayez JC, Bérces T, Dóbé S
Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. II. Reaction of methanol with chlorine and bromine atoms
Journal of Physical Chemistry A, 102 : 9230-9243 (1998).
4. Espinosa-García J, Dóbé S
Theoretical C–H Bond Dissociation Enthalpies for CH_3Br and CH_2ClBr
Journal of Physical Chemistry A, 103 : 6387-6393 (1999)
5. Szilágyi I, Imrik K, Sarzynski D, Dóbé S, Bérces T
Kinetic study of the reaction of CH_3O with Br and Br_2
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 77 (2) : 341-345 (2002)
6. Imrik K, Kovács G, Szilágyi I, Fejes I, Sarzyński D, Dóbé S, Bérces T, Márta F, Espinosa-García J
Absolute and relative-rate kinetics experiments and direct dynamics computations for the reaction of Br atoms with CH_2ClBr
Journal of Physical Chemistry A, 110 (21) : 6821-6832 (2006)

DIFFÚZIÓS - ADSZORPCIÓS VOLTAMMOGRAMMOK MÓDSZERFÜGGETLEN ALAKJA

Pajkossy Tamás

Az elektrokémiai, elektródkinetikai vizsgálatok során alkalmazott egyik legegyszerűbb mérési módszer a voltametria, melynek során az időben változó elektródpotenciál, $E(t)$, függvényében mérjük az elektródon átfolyó $I(t)$ áramerősséget. E módszer leginkább elterjedt válfaja az ún. ciklikus voltametria, melynél az elektródpotenciál két határérték között egyenletes sebességgel változik.

Az elektrokémiai folyamatok természetéből eredően az áramerősség $E(t)$ -nek bonyolult függvénye; ami miatt a mért $I(E)$ görbék hiszterézisesek, és a görbék alakja nemcsak a határfelületi folyamatok jellegétől, hanem az $E(t)$ függvénytől is erősen függ. Mint az régóta ismeretes, egyszerű esetekben léteznek olyan matematikai transzformációk, amelyek a hiszterézises $I(E)$ görbékét hiszterézismentes, az $E(t)$ potenciálfüggvény konkrét alakjától független görbébe viszik át. Például, tisztán a sík elektródhoz történő diffúzió által meghatározott sebességű redoxreakció esetén ez a transzformáció a $-1/2$ rendű Riemann-Liouville transzformáció (félintegrálás); tisztán adszorpciós reakció esetén pedig az áram idő szerinti integráltja (a határfelületi töltés) az a mennyiség, ami független az $E(t)$ függvénytől - azaz a mérési módszertől, a potenciál-perturbációtól.

Lényegesen bonyolultabb az eset, ha az $I(E(t))$ függvényt legalább két, különböző időfüggésű részfolyamat együttese szabja meg, pl. amikor az elektródon adszorpció játszódik le, az adszorbeátum a határfelülethez való transzportja - diffúziója - viszonylag lassú. Ebben az esetben a $I(E(t))$ alakja nemcsak az $E(t)$ függvénytől (a potenciálváltoztatás sebességétől) hanem az adszorbeátum koncentrációjától is függ. Az előadásban azt mutatom meg, hogyan és milyen matematikai transzformációt kell a különböző $I(t)$ függvényekre alkalmazni, hogy egy, az $E(t)$ -től független függvényhez jussunk. E transzformáció lehetőséget nyújt arra, hogy az adszorpciós-diffúziós voltammogramokról a diffúzió hatását eltávolítva az „ideális” adszorpciós voltammogramokhoz jussunk.

EGYEDI MOLEKULÁK ELEKTROMOS VEZETÉSÉNEK VIZSGÁLATA: NANORÉSEK ÉS FEMTOAMPEREK

Mészáros Gábor, Ilya Pobelov*, Zhiai Li*, Bo Han*, Thomas Wandlowski*

A mikroelektronika fejlesztésének egyik iránya szerint félvezető anyagok helyett egyedi szerves molekulákat alkalmaznak. A lehetséges előnyök a következők: méretcsökkenés; különleges, egyedi funkciók kialakításának lehetősége („testreszabott molekulák”, tailored molecules); az önszerveződés kihasználásával az áramköröknek a szokásos fentről lefelé történő építése helyett, az egyes molekulákból kiindulva, a bonyolult összetett struktúrák irányában, „lentől fölfelé” történő kialakítása.

Az egyedi molekuláris elektronikus eszközök (kapcsolók, memóriacellák stb.) fejlesztésével kapcsolatban két fő kérdés merül fel: az egyedi molekulákhoz való elektromos kontaktusok kialakítása; az egyedi molekulák vezetésének befolyásolása, vezérlése (gating). Az egyedi molekulák befogására képes kontaktuspár („nanorés”) kialakítására többfajta megoldás született. Az általunk használni kívánt, szintén elterjedt módszer mikroelektronikai technológiával szilíciumlapkákon kialakított sablonokból indul ki, és az így létrehozott réseket vagy nanodrótokat finomítja tovább elektromigráció, elektrokémiai fémleválasztás vagy fémoldódás segítségével. Az egyedi molekulák elektromos vezetésének vezérlésére az elektrokémiai közeg különlegesen alkalmas, figyelembe véve, hogy az egyes fázisok közti potenciálkülönbség nagy része egy igen vékony, nanométers rétegben, az ún. kettősrétegben lép föl, ahol így jelentős elektromos térerő, ill. energiasűrűség érhető el.

A kontaktuspárok, nanorések előállítására és jellemzésére egy különösen érzékeny, flexibilis célműszert, ún. bipotenciosztátot fejlesztettünk ki, amely fA-es felbontású logaritmikus áram-feszültség konvertert tartalmaz. Alkalmas különböző feszültségprogramok előállítására, és bizonyos „intelligens” funkciókkal is rendelkezik. Az előadásban az említett műszerrel a nanorések előállítása során kapott eredményeinket mutatjuk be.

* Research Center Jülich, Institute of Bio- and Nanosystems 3, Germany

IRODALOMJEGYZÉK

- 1 Li Z, Han B, Mészáros G, Pobelov I, Wandlowski T, Błaszczyk A, Mayor M
Two-dimensional assembly and local redox-activity of molecular hybrid structures in an electrochemical environment
Faraday Discussions, 131: 121–143 (2006)
- 2 Kronholz S, Karthäuser S, Mészáros G, Wandlowski T, Van der Hart A, Waser R
Protected nanoelectrodes of two different metals with 30 nm gapwidth and access window
Microelectronic Engineering 83 (4-9) : 1702–1705 (2006)
- 3 Mészáros G, Kronholz S, Karthäuser S, Mayer D, Wandlowski T
Electrochemical fabrication and characterization of nanocontacts and nm-sized gaps
Appl. Phys. A DOI: 10.1007/s00339-007-3903-2 (nyomdában)
- 4 Mészáros G, Li C, Pobelov I, Wandlowski T
Current measurements in a wide dynamic range – applications in electrochemical nanotechnology
Nanotechnology (*benyújtva*)

SZERKEZET-TULAJDONSÁG ÖSSZEFÜGGÉSEK PP/RÉTEGSZILIKÁT NANOKOMPOZITOKBAN

Dominkovics Zita, Pukánszky Béla

Az utóbbi időkben folyamatosan nő az érdeklődés a rétegszilikátokat tartalmazó nanokompozitok iránt. Számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek a töltőanyagot nem tartalmazó polimerekkel szemben, mint a megnövekedett termikus és szerkezeti stabilitás, jó gázzáróképeség és égésállóság. Az egyik legnagyobb előnyük azonban, hogy viszonylag kis mennyiségű töltőanyag alkalmazása esetén is nagymértékű erősítőhatás érhető el, ami ezáltal könnyű, de nagy merevséggel és szilárdsággal rendelkező kompozitot eredményez. Ahhoz, hogy mindezen előnyöket valóban ki is tudjuk használni, a rétegszilikát lemezek nagymértékű diszpergálására, azaz exfoliációjára van szükség. Jelentős erősítőhatás és jó mechanikai tulajdonságok eléréséhez az erősítőanyag homogén elosztatásán kívül fontos még, hogy a részecskék a terheléssel párhuzamosan orientálódjanak és a komponensek között megfelelő legyen az adhézió. Ezen feltételek közül azonban egyik sem teljesül maradéktalanul, így az erősítőhatás minden esetben elmarad a várttól.

Manapság egyre több kísérlet folyik PP mátrixú nanokompozitok előállítására. Mivel azonban önmagában csak organofilizált rétegszilikátot alkalmazva az előállítás során az exfoliáció nem játszódik le spontán, ezért valamilyen funkcionizált polimert, rendszerint maleinsavval módosított polipropilént (MAPP) adnak a kompozitokhoz. A publikációk többsége ezen nanokompozitok szerkezetével kapcsolatban többnyire csak az interkalált és/vagy exfoliált szerkezet kialakulást említi, de számos bizonyíték mutatja, hogy a szerkezet sokkal bonyolultabb, mint feltételezik. Az egyedi lemezek és az interkalált szerkezet mellett a kompozitokban nagy szilikát szemcsék, valamint nagymértékű exfoliáció esetén ún. szilikát háló-szerkezet is kimutatható.

Az általunk előállított PP/rétegszilikát nanokompozitok szerkezetének jellemzésére számos kísérletet végeztünk. A morfológiát különböző módszerek, mint WAXS, SEM és TEM segítségével vizsgáltuk, valamint a nanokompozitok reológiai tulajdonságait is tanulmányoztuk. A kapott eredmények azt mutatják, hogy ezen kompozitok rendkívül komplex szerkezeti felépítéssel rendelkeznek. Úgy találtuk, nem csak a két általában említett szerkezeti egység (egyedi lemezek, interkalált részek), hanem négy morfológiai képződmény van együttesen jelen. A töltőanyag szemcsék jelenléte mellett a háló-szerkezet kialakulását is sikerült kimutatnunk. Az MAPP alkalmazása egyértelműen elősegítette a lemezek delaminációját, és a kompozitok mechanikai tulajdonságainak jelentős javulását eredményezte.

FOSZFORTARTALMÚ ANTIOXIDÁNSOK STABILIZÁLÁSI MECHANIZMUSÁNAK TANULMÁNYOZÁSA MODELLKÍSÉRLETEKKEL

Kriston Ildikó, Szijjártó Gábor*, Pénzes Gábor*, Földes Enikő, Pukánszky Béla

A polietilén az egyik legszélesebb körben alkalmazott műanyag. A polietilénből készült termékek tulajdonságainak megőrzéséhez a polimert stabilizálni kell a feldolgozás és az alkalmazás során lejátszódó degradatív kémiai reakciók megakadályozására. A polimer feldolgozása magas hőmérsékleten nyíró igénybevétel mellett, kis mennyiségű oxigén jelenlétében történik. A degradáció a polimer hibahelyein indul hidrogénatom lehasadásával és oxigénatom beépülésével, majd autokatalitikus folyamatként továbbhaladva a polimer láncok egyidejű tördelődését és hosszúláncú elágazások kialakulását eredményezi. A degradáció megakadályozható, ill. csökkenthető gyökfogó (hidrogén donor) és hidroperoxid-bontó antioxidánsok keverékével. Gyökfogóként általában sztérikusán gátolt fenolt, hidroperoxid-bontóként aromás foszforvegyületeket alkalmaznak. A foszforvegyületek hatásmechanizmusára több elméletet dolgoztak ki [C. Neri et al., Polymer Degradation and Stability, 1995], azonban ezek együtt kezelik a különböző kémiai szerkezetű foszforvegyületek reakcióit. Nem alakult ki egységes állásfoglalás a hatékonyságot befolyásoló legfontosabb reakciókról.

Munkánk során három eltérő kémiai szerkezetű foszfortartalmú antioxidáns (aromás foszfit, aromás foszfonit, aromás-alifás foszfin) hatékonyságát vizsgáltuk fenolos antioxidáns mellett különböző katalizátorral gyártott polietilénekben. Megállapítottuk, hogy a hatékonyságot a polimer jellemzői mellett a foszforvegyület kémiai szerkezete jelentősen befolyásolja. A hatékonyságot befolyásoló tényezők, valamint a reakciómechanizmus feltárására modellkísérleteket végzünk. Tanulmányozzuk a molekulák reakcióit termikus és termooxidatív hatásokra, hidroperoxiddal, valamint szén- és oxigén-centrumú gyökökkel. A reakciótermékeket FT-IR spektroszkópiával és folyadékromatográfiával analizáljuk. A kísérletek eredményei rámutatnak a különböző kémiai szerkezetű foszforvegyületek reakciói közötti különbségekre, ill. hasonlóságokra, és magyarázatot adnak a polietilénben mutatott hatékonyság különbségek okára.

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

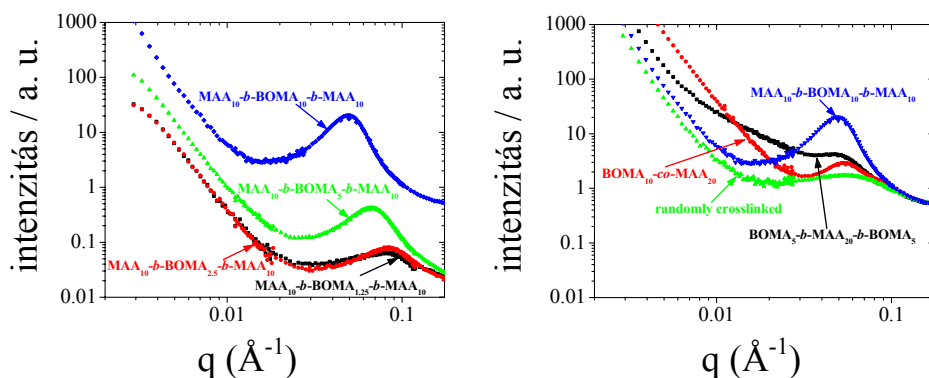
IRODALOMJEGYZÉK

1. Földes E, Maloschik E, Kriston I, Staniek P, Pukánszky B
Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene
Polymer Degradation and Stability, 91 (3) : 479-487 (2006)
2. Kriston I, Földes E, Pukánszky B
Összefüggés a polietilén feldolgozása során bekövetkező stabilizátor fogyás és a polimer tulajdonságainak változása között
Műanyag és Gumi, 44 : 33-37 (2007)

METAKRILSAV-TARTALMÚ AMFIFIL POLIMER KOTÉRHÁLÓK

Kali Gergely, Theoni K. Georgiou*, Iván Béla, Costas S. Patrickios*, Elena Loizou**,
Yi Thomann***, Jörg Tiller***

Három különböző amfifil polimer kotérháló (AKTH) sorozatot állítottunk elő csoportátviteli polimerizációval (GTP) modellként. A hidrofil szegmens minden esetben polimetakrilsav (PMAA) volt, amit tetrahidropiranyl védőcsoporttal rendelkező monomer polimerizációjával, majd ezt követő hidrolízisével állítottuk elő. A kotérháló hidrofób komponense poli(metil-metakrilát) (PMMA), a kereskedelemben nem kapható 2-butil-1-oktil metakrilát (BOMA) polimerje és poliizobutilén-metakrilát (PIB-MA) volt, térhálósítószerként pedig etilén-glikol-dimetakrilátot használtunk. A BOMA szintézisét, tudomásunk szerint, mi hajtottuk végre először. Különböző összetételű és szerkezetű prekursor láncokból álló modell AKTH-kat vizsgáltunk: ABA triblokk-kopolimer, illetve statisztikus kopolimer modell kotérhálókat és random keresztkötött kopolimer térhálókat.



A BOMA tartalmú kotérháló korszögű neutronszórási (SANS) intenzitásgörbéi

A térháló prekursor láncait és a térhálóból extrahált oldható frakciót géelpermeációs kromatográfiával, valamint ¹H-NMR spektroszkópiával analizáltuk. A kapott eredmények alátámasztják, hogy a tervezetthez közeli összetételeket és szerkezeteket nyertünk. A térhálókat a megfelelő tisztítás után FT-IR technikával vizsgálva, bizonyítottuk a keresztkötők teljes konverzióját és a tetrahidropiranyl védőcsoport sikeres eltávolítását. A kotérháló sorozatokat duzzadási vizsgálatoknak vetettük alá vízben, illetve THF-ben. Víz esetében az ionizációs fok növekedése a duzzadási fok növekedését idézi elő, míg THF esetén ezzel ellentétes viselkedést figyeltünk meg minden kotérháló sorozat esetén. Az összetétel és szerkezet is hatással volt a duzzadási viselkedésekre az adott polaritású oldószerrel való kompatibilitásuktól függően. A térhálón belüli prekursor láncok szerkezetétől függő

duzzadási viselkedés fázisszeparáció fellépésére utalt. Dinamikus mechanikai analízis megerősítette a hidrofób monomerek közötti különbséget: az MMA-tartalmú kotérhálók üvegesek, míg a BOMA, valamint a PIB-MA tartalmú kotérhálók rugalmasak voltak.

Az MMA és BOMA-tartalmú modell amfifil kotérhálókon atomerő mikroszkópos (AFM) valamint kisszögű neutronszerzési (SANS) vizsgálatokat végeztünk a nanofázis szeparált szerkezetek vizsgálatához. Az eredmények alátámasztották, hogy a triblokk-kopolimer modell kotérhálók esetén megjelenő nanofázis szeparáció a kisebb rendezettségű kotérhálók esetén nem lép fel.

*Department of Chemistry, University of Cyprus, Ciprus

**Center for Neutron Research, National Institute of Standards and Technology, USA

***Freiburg Materials Research Center and Institute for Macromolecular Chemistry, Department of Chemistry, University of Freiburg, Németország

IRODALOMJEGYZÉK

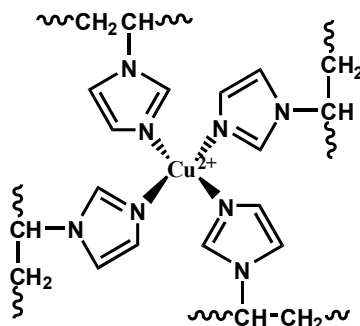
1. Kali G, Georgiou TK, Iván B, Patrickios CS, Loizou E, Thomann Y, Tiller J
Synthesis and characterization of anionic amphiphilic model conetworks based on methacrylic acid and methyl methacrylate: Effects of composition and architecture
Macromolecules, 40 (6) : 2192-2200 (2007)
2. Kali G, Georgiou TK, Iván B, Patrickios CS, Loizou E, Thomann Y, Tiller J
Synthesis and characterization of anionic amphiphilic model conetworks of 2-butyl-1-octyl-methacrylate and methacrylic acid: Effects of polymer composition and architecture
Langmuir (*benyújtva*)

N-VINIL-IMIDAZOL ALAPÚ AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK SZINTÉZISE, ANALIZISE ÉS RÉZ(II)-ION MEGKÖTŐ KÉPESSÉGÉNEK VIZSGÁLATA

Fodor Csaba, Kali Gergely, Zihné Perényi Katalin*, Iván Béla

Az amfifil kotérhálók (AKTH) olyan új, térhálós polimerek, amelyek hidrofób és hidrofíl polimerláncok kovalens összekapcsolódásával jönnek létre. Különleges tulajdonságuk, hogy mind poláros, mind apoláros anyagokkal képesek kölcsönhatásba lépni, továbbá mindegyik típusú oldószerben képesek duzzadni. Ezek a speciális anyagok vízben, vagy vizes közegben is képesek duzzadni, így a hidrogélek egy speciális csoportját alkotják.

A poli(N-vinil-imidazol) kettős jelleggel bír, amit a polimer hidrofób gerince és az imidazol gyűrű hidrofíl jellege nyújt. Ezen felül gyakorlatilag is fontos, hogy a poli(N-vinil-imidazol) különböző fémionokkal (Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}) komplexek kialakítására is képes.



Egy réz(II)-iont koordináló négy imidazol gyűrű alkotta komplex szerkezete

Két különböző kotérháló sorozat, poli(N-vinil-imidazol)-*l*-poli(propilén-oxid) (PVIm-*l*-PPO) és poli(N-vinil-imidazol)-*l*-poli(tetrametilén-oxid) (PVIm-*l*-PTHF) szintézisét valósítottuk meg N-vinil-imidazol és a megfelelő metakrilát-telekelikus polimer kopolimerizációjával (*l*=linked by). Az előállított kotérhálók extrakcióját követően tanulmányoztuk apoláris és poláris oldószerekben való duzzadásukat. Ennek eredményei egyértelműen igazolták ezen új anyagok amfifil tulajdonságát. Termikus analízis (DSC) alapján megállapítottuk, hogy a PVIm-*l*-PPO kotérhálók esetében a két polimer elegyedik, míg a PVIm-*l*-PTHF kotérháló sorozat fázisszeparált szerkezettel rendelkezik. Atomabszorpciós spektrometriás (FAAS) és szilárd test NMR-mérésekkel megállapítottuk, hogy mindkét kotérháló sorozat Cu^{2+} -ion megkötő képessége összetételüktől függő, és nagyobb N-vinil-imidazol tartalom esetén megközelíti az elméletileg lehetséges $1 \text{ Cu}^{2+}/4 \text{ VIm}$ maximális értéket. Az imidazol-csoport erős komplexképző sajátosságát alapul véve tehát lehetségesnek tűnik mérgező nehézfém ionok eltávolítására (megkötésére) alkalmas N-vinil-imidazol alapú kotérháló membránok létrehozása.

*Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, Kémiai Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék

MAKROMOLEKULÁK ÉS ÖSSZETETT POLIMERRENDSZEREK VIZSGÁLATA SZILÁRD FÁZISÚ NMR-MÓDSZEREKKEL

Domján Attila, Hódi Klára*, Varga Jenő, Mezei Péter, Fodor Csaba, Kali Gergely, Iván Béla

Makromolekulák, polimerek felhasználása többnyire szilárd fázisban történik. Szerkezetvizsgálatuk, fizikai-kémiai tulajdonságaik tanulmányozása ezért különösen fontos szilárd állapotban, illetve sokszor éppen valamilyen módosítás hatására bekövetkező változások eredetére-okára vagyunk kíváncsiak. Ilyen tanulmányok megvalósítására különösen alkalmasak a szilárd fázisú NMR-vizsgálatok, amelyek csak most vannak elterjedőben hazánkban. A korszerű készülékkel már nem csak egydimenziós mérések kivitelezhetőek, hanem homo- és heteronukleáris korrelációs mérések is megvalósíthatók. Néhány ilyen vizsgálat kezdeti eredményeiről számolok be.

Az amfifil kotérhálókból a hidofil és hidrofób polimerláncokat kovalens kötések kapcsolják össze. A komponensek fáziseltérő szerkezetet alkotnak, ahol a fázisok mérete 2-50 nm nagyságú. A térhálót alkotó láncok dinamikai tulajdonságai különböznek, az üvegesedési hőmérsékletük (T_g) közti különbség akár 150-200 °C is lehet. A két mikroszkopikusan elkülönülő fázis határát kívántuk vizsgálni, így a láncokat összekapcsoló molekulákat szelektíven deutertáltuk. Statikus deutérium spektrumok analízisével a deutertált szegmensek, csoportok mozgását, dinamikáját tanulmányoztuk. Vizsgálataink fő célja annak eldöntése volt, hogy a térhálópontok mely fázishoz tartoznak, illetve egy önálló határfázist alkotnak-e.

A kitozán természetes polimer, elsősorban rákok páncéljából nyerhető ki, felhasználása egyre elterjedtebb a gyógyszer- és az élelmiszeriparban. Az általunk vizsgált anyagot gyógyszerhordozó mátrixként kívánják felhasználni, amely a hatóanyag felszívódását a nyálkahártyán keresztül valósítaná meg. A kitozán meglehetősen rideg anyag, ezért a felhasználás szempontjából fontos a lágyítása. A lágyítószer hatását a kitozán ^{13}C CP MAS spektrumainak tanulmányozásával vizsgáltuk, illetve a lágyítószer és a kitozán funkciócsoportjai közti kölcsönhatásokat figyeltünk meg ^1H - ^{13}C HETCOR mérések segítségével.

Az amfifil kotérháló egyik lehetséges gyakorlati felhasználási területe lehet a nehézfém-ionok megkötése vizes oldatokból. Szilárd és folyadék fázisú NMR-vizsgálatokkal tanulmányoztuk a fémionok megkötődését és koordinációját.

* SZTE, Gyógyszertudományi Kar, Gyógyszertechnológiai Intézet