

# **KUTATÓKÖZPONTI TUDOMÁNYOS NAPOK**

**2009.**

**ELŐADÁSÖSSZEFOGLALÓK**



## TARTALOM

oldalszám

### **BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ**

<u>Erős Gábor</u> , Mehdi Hasan, Fegyverneki Dániel, Soós Tibor	Szelektív hidrogénezés frusztrált Lewis sav-bázis rendszerrel	5.
<u>Molnár Laura</u> , Szigeti Mariann, Lendvai György, Gömörly Ágnes, Soós Tibor	Szerves hidridek alkalmazása reakciókban	7.
<u>Varga Szilárd</u> , Jakab Gergely, Soós Tibor	Majdnem enzim? Enantiospecifikus felismerés az organokatalízisben	9.
Zsila Ferenc	Egy humán szérumfehérje chaperon aktivitásának kimutatása és vizsgálata	11.
<u>Palló Anna</u> , Simon Ágnes, Bencsura Ákos, Héja László, Kardos Julianna	Gamma-aminovajsav transzporter funkció modellezése	13.

### **NANOKÉMIAI ÉS KATALÍZISKUTATÁSI SZEKCIÓ**

<u>Nagyné Naszályi Lívია</u> , Bóta Attila	Gyógyszerhordozó nanorészecskék szintézise és jellemzése	17.
<u>Berényi Szilvia</u> , Bóta Attila	Dendrimerek kölcsönhatása liposzómákkal és alkalmazási lehetőségei gyógyszerhordozóként	19.
<u>Németh Péter</u> , Laurence A.J. Garvie, Peter R. Buseck	Szén-nanokristályok a Gujba meteoritból és a grafit-gyémánt átalakulás	21.
<u>Göbölös Sándor</u> , Borbáth Irina, Tálás Emília, Maria Timofeeva	Katalitikus oxidáció hordozóra felvitt heteropolisavakkal	23.
Kristyán Sándor	A Thomas-Fermi kinetikai- és a Parr elektron-elektron tasztítás energiasűrűség-funkcionálok generálta kompakt egyelektron-sűrűség approximáció érdekes tulajdonságai molekuláris rendszerek elektronikus alapállapot-energiájának számítására	25.
<u>Szijiártó P. Gábor</u> , Tompos András	Hidrogén előállítása bioetanol reformálásával, nemesfémmentes Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> alapú katalizátorokon	27.
<u>Lónyi Ferenc</u> , Valyon József	Zeolitok Brønsted savassága és katalitikus aktivitása	29.
<u>Szegedi Ágnes</u> , Valyon József	Triklór-fenolok lebontása nanopórusos fotokatalizátorokon	31.
<u>Kuzmann Ernő</u> , Klencsár Zoltán, Vértes Attila, Pápai Imre, Szalay Roland, Homonnay Zoltán, De Châtel Péter, Szepes László	157.5 T belső mágneses tér megfigyelése és értelmezése Fe[C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> komplex vegyületben	33.

## SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ

<u>Nagy Nóra Veronika</u> , Sabine Van Doorslaer, Senne Van Rompaey, Fülöp Ferenc, Tóth Gábor, Plánkáné Szabó Terézia, Rockenbauer Antal	Cisz- és transz-1,2-diszubsztituált ciklohexán vegyületek komplexképző tulajdonságainak összehasonlítása folytonos és impulzus ESR-spektroszkópiai módszerek segítségével	37.
<u>Bálint Szabolcs</u> , Megyes Tünde, Bakó Imre, Grósz Tamás	A hidroxidion hiperkoordinációja	39.
Baranyai Péter, Bitter István, Gottfried Grabner, Kállay Mihály, Gottfried Köhler, Kubinyi Miklós, Pál Krisztina, <u>Vidóczy Tamás</u>	Hidroxilcsoportra érzékeny fluoreszcens jelzőmolekula keresése: a cianid-szubsztitúció hatása aromás vegyületek fluoreszcenciájára	41.
Bánóczy Zoltán, Király Péter, Hudecz Ferenc, <u>Tőke Orsolya</u>	Antimikrobiális peptidek hatásmechanizmusának vizsgálata szilárd- és oldatfázisú NMR-spektroszkópiával	43.
<u>Mizsei Réka</u> , Király Péter, Tárkányi Gábor	Tetraorgano-disztannoxán elegyek egyensúlyi folyamatainak vizsgálata NMR-spektroszkópiával	45.
<u>Domján Attila</u> , Erik Geissler, László Krisztina	Intermolekuláris kölcsönhatás meghatározása kétdimenziós szilárd fázisú NMR-módszerekkel	47.
Király Péter, Soós Tibor, Varga Szilárd, Vakulya Benedek, Tárkányi Gábor	9-Tiokarbamid- <i>epi</i> -cinkona organokatalizátorok asszociációjának hatása a monomer állapotok konformációs egyensúlyára	49.
<u>Holczbauer Tamás</u> , Párkányi László, Kudar Veronika, Kardos György, Varga Szilárd, Soós Tibor, Czugler Mátyás	"Crystal Engineering": egy organokatalizátor és asszociátumai	51.
Antony Memboeuf, Andreas Nasioudis, <u>Sergio Indelicato</u> , Ferenc Pollreisz, Ákos Kuki, Sándor Kéki, Oscar F. van den Brink, Károly Vékey, László Drahos	Degrees of freedom effect on fragmentation using Collision Induced Dissociation Mass Spectrometry	53.
<u>Turiák Lilla</u> , Ozohanics Olivér, Misják Petra, Buzás Edit, Vékey Károly	Membrán vezikulum fehérjék tömegspektrometriás vizsgálata	55.
Ozohanics Olivér, Pollreisz Ferenc, Kiss András, Krenyácz Judit, Budai Lívia, Telekes András, Héberger Károly, Vékey Károly, <u>Drahos László</u>	Glikopeptidek, zsírsavak és a kóros elhízás - hogyan segít az elmélet a gyakorlatban?	57.
<u>Ozohanics Olivér</u> , Pollreisz Ferenc, Patthy András, Gráf László, Vékey Károly	A kecskerák-tripszin variánsainak vizsgálata tömegspektrometriával	59.
<u>Miskolczy Zsombor</u> , Megyesi Mónika, Biczók László, Jablonkai István	Ionfolyadékok szupramolekuláris komplexképződése makrociklusos vegyületekkel	61.

## ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI SZEKCIÓ

<u>Kereszturi Klára</u> , Tóth András, Mohai Miklós, Bertóti Imre	Általános műszaki polimerek plazmaimmerziós ionimplantációja	65.
<u>Pajkossy Tamás</u> , Dieter M. Kolb	Kettősréteg-kapacitásmérések vizes oldatokban a platínacsoport fémeken	67.

Szabó Emese	A 2,3-pentándion reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata szmog-kamra kísérletekkel és direkt kísérleti módszerek alkalmazásával	69.
<u>Renner Károly</u> , Móczó János, Pukánszky Béla	A természetes szálak szilárdságának hatása kompozitok deformációs folyamataira	71.
<u>Molnár Kinga</u> , Bagdi Kristóf, Pukánszky Béla, Mihály Judith, Wacha András, Bóta Attila, Peter Schön, Julius G. Vancso	Poliuretán elasztomerek többszintű fázisszerkezetének részletes jellemzése	73.
<u>Pekkerné Jakab Emma</u> , Sebestyén Zoltán, May Zoltán, Várhegyi Gábor, Sipos Bálint, Réczey Istvánné	Előkezelések hatása biomassza anyagok összetételére és termikus tulajdonságaira	75.
<u>Szabó Ákos</u> , Iván Béla	Poliizobutilén-poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát) blokk-kopolimerek, mint potenciálisan új bioanyagok szintézise	77.
<u>Soltész Amália</u> , Szesztay Andrásné, Iván Béla	Hiperelágazásos poli(metil-metakrilát) előállítása fogtömő anyagként alkalmazott monomerekből	79.
Pálfı Viktória, <u>Iván Béla</u>	Karboxilvégű poliizobutilén előállítása kvázielő karbokationos polimerizációval és azt követő ozonolízissel	81.



# **BIOMOLEKULÁRIS KÉMIAI SZEKCIÓ**



## SZELEKTÍV HIDROGÉNEZÉS FRUSZTRÁLT LEWIS SAV-BÁZIS RENDSZERREL

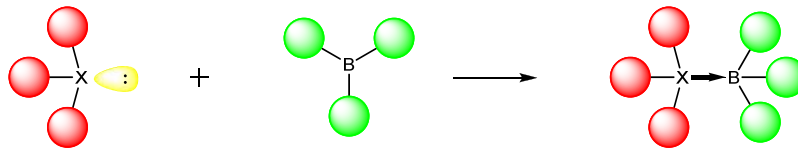
Erős Gábor, Mehdi Hasan, Fegyverneki Dániel, Soós Tibor

Stephan és munkatársai 2007-ben megjelent cikkükben (G. C. Welch, D. W. Stephan, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1880-1881) olyan sztérikusan zsúfolt Lewis sav-bázis párokat mutattak be, melyekben nem jön létre datív kötés a két centrum között (Frusztrált Lewis Pár), viszont a hidrogéngázt heterolitikusan hasítják. A rendszer további fejlesztésével megvalósították néhány zsúfolt imin redukcióját hidrogéngázzal magas hőmérsékleten, de a rendszert nem tudták toleránssá tenni funkciós csoportokkal szemben.

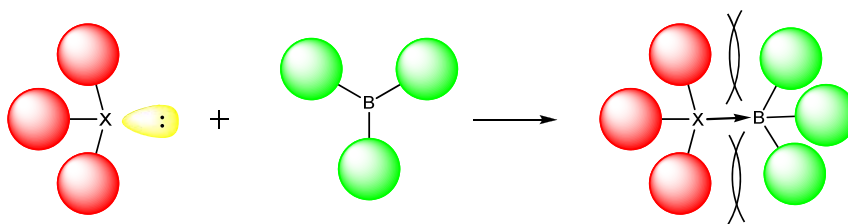
Olyan új rendszer megvalósítását tűztük ki célul, mellyel akár már szobahőmérsékleten is megvalósítható a hidrogénezés. Olyan új katalitikus rendszer kidolgozására törekedtünk, melynek a funkciós csoportokkal szembeni toleranciája meghaladja az eddigi rendszerek ilyen képességét. Ezt a célt a Lewis-savas és -bázisos rész finomhangolásával, a sztérikus és az elektronikus tulajdonságok változtatásával kívántuk elérni.

Előadásomban ennek a katalizátor rendszernek a kifejlesztéséről, vizsgálatáról és alkalmazásáról szeretnék beszámolni.

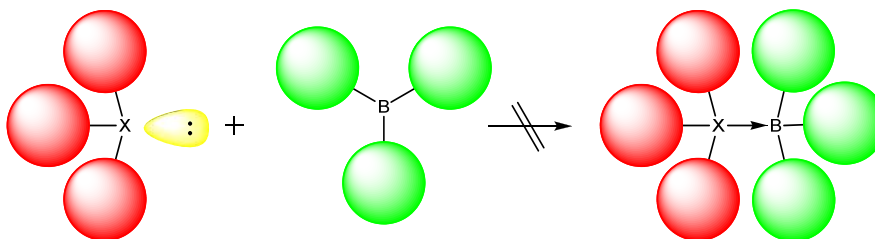
Hagyományos Lewis-addukt, erős datív kötéssel:



Gyenge donor-akceptor kötés:



Nincs datív kötés, ún. Frusztrált Lewis Pár:



X: P, N



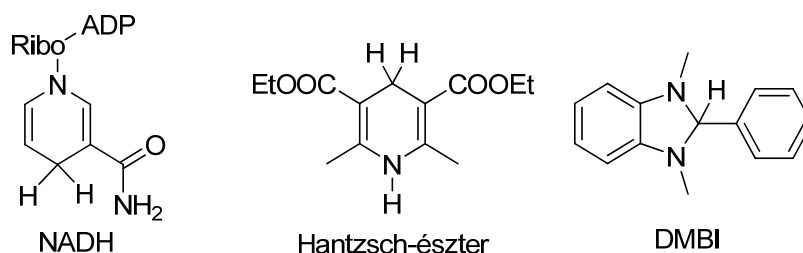


## SZERVES HIDRIDEK ALKALMAZÁSA REAKCIÓKBAN

Molnár Laura, Szigeti Mariann, Lendvay György, Gömöry Ágnes, Soós Tibor

Közismert, hogy a nikotinamid-adenin-dinukleotid alapvető szerepet tölt be számos bioredukációs folyamatban. Az elmúlt időszakban fokozódó intenzitással kezdték el a NADH modell vegyületeket – pl. Hantzsch-észter (Ouellet, S. G., Tuttle, J. B., MacMillan, D. W. C., JACS 2005, 127, 32-33), DMBI (1,3-dimetil-2-fenil-benzimidazolin) (Chikashita, H., Ide, H., Itoh, K., J. Org. Chem. 1986, 51, 5400-5405) – szintézisekben alkalmazni. Ezeket a vegyületeket széles körben használják telítetlen vegyületek (aldehidek, iminek, aktivált olefinek, savkloridok stb.) redukációjában.

Az említett típusú reakciókban hidridforrásként használták a Hantzsch-észtert, valamint a DMBI-t. A redukációs folyamatok mechanizmusában H-transzferet tételeztek fel.



Az elmúlt időszakban figyelmünk a DMBI és származékainak irányába fordult, számos új típusú reaktivitást ismertünk fel és aknáztunk ki szerves szintetikus reakciókban. Sikerült egy új C-C kötés kialakításának eljárását kidolgoznunk, amelyben SET (egy elektron transzfer) mechanizmust tételezünk fel.

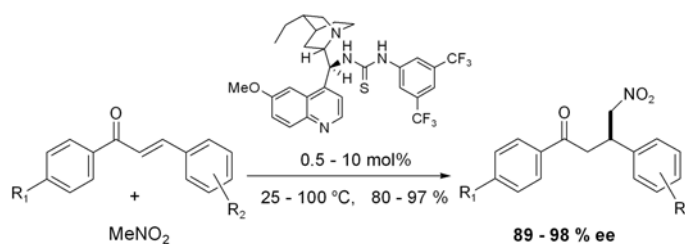


# MAJDNEM ENZIM? ENANTIOSPECIFIKUS FELISMERÉS AZ ORGANOKATALÍZISBEN

Varga Szilárd, Jakab Gergely, Soós Tibor

A katalizátorok tervezésének és fejlesztésének egyik fő célja, hogy kis molekulák segítségével érjük el az enzimek hatékonyságát és szelektivitását. Ezt a célt tűzte ki a katalitikus kémia egyik új irányzata, az aszimmetrikus organokatalízis is. Ezek az új módszerek a kemoselektivitás, az enantioszelektivitás, illetve a diasztereoselektivitás tekintetében már bizonyítottak, de a szelektív szubsztrátfelismerés terén nem sok eredmény született.

Kutatócsoportunkban a közelmúltban kifejlesztettünk egy kinin és tiokarbamid alapú bifunkcionális organokatalizátort. Ez a katalizátor nagyfokú enantioszelektivitást mutat kalkonok és nitroalkánok között lejátszódó Michael-addíciós reakciókban.



Nitrometán és kalkon között lejátszódó Michael-reakció

A vizsgált katalitikus folyamatok nagyfokú hatékonysága és szelektivitása a jól szervezett átmeneti állapottal magyarázható, ami összhangban van azzal, hogy a katalizátor a reakcióban keletkező királis termékhez jól kötődik. Munkánk során ezt a tulajdonságot használtuk ki új, enantiospecifikus felismerésen alapuló organokatalitikus reakciók tervezésében és végrehajtásában. Ilyen folyamatok során több kiralitáscentrumot tartalmazó vegyületeket állítottunk elő nagyfokú enantio- és diasztereoselektivitással.

## 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, 1967-1969 (2005)
2. Vakulya B, Varga Sz, Soós T  
Epi-cinchona based thiourea organocatalyst family as an efficient asymmetric Michael addition promoter: Enantioselective conjugate addition of nitroalkanes to chalcones and  $\alpha,\beta$ -unsaturated N-acylpyrroles  
*Journal of Organic Chemistry*, 73, 3475-3480 (2008)

# EGY HUMÁN SZÉRUMFEHÉRJE CHAPERON AKTIVITÁSÁNAK KIMUTATÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Zsila Ferenc

A chaperonok, más néven dajkafehérjék a baktériumoktól az emberig szinte minden élő szervezetben megtalálhatóak. Alapvető funkciójuk a fehérjeláncok hibamentes feltekeredésének biztosítása, a különböző fizikai és kémiai hatások által károsított fehérjeszerkezetek helyreállítása, az aggregáció megakadályozása. A chaperonokra vonatkozó kutatási eredmények túlnyomó hányada a sejten belüli, ill. a sejtmembránhoz kötött fehérjékről szól. Csupán az utóbbi években indult meg a sejten kívüli tér (extracelluláris folyadék, vér) fehérjekészletében lévő chaperon aktivitású proteinek feltérképezése.

Az emberi vérplazmában eddig négy chaperont találtak, közülük három az ún. pozitív akut fázis fehérjék csoportjába tartozik. Az ugyancsak akut fázis fehérje  $\alpha_1$ -savanyú glikoprotein (AAG) a humán vérplazma egyik fontos gyógyszerkötő komponense, koncentrációja a normálérték többszörösére növekszik a legkülönbélebb gyulladással, fertőző és daganatos megbetegedésekben. Pontos élettani szerepe nem ismert, leginkább gyulladással- és immunfolyamat moduláló hatásokat tulajdonítanak neki.

Az általam végzett in vitro fehérjeaggregációs kísérletek az AAG markáns antiaggregációs hatására derítették fényt. Az AAG koncentrációfüggő módon jelentős mértékben képes gátolni különböző eredetű és funkciójú enzimek és transzportfehérjék termikus aggregációját, valamint az inzulin kémiai úton előidézett kicsapódását. Az aggregációgátló aktivitást erősen csökkentik, ill. felfüggesztik egyes, az AAG jellegzetes ligandumaiként ismert kinázgátló és szteroid gyógyszermolekulák. Az eredmények arra utalnak, hogy az AAG a chaperonokra jellemző fehérjeaggregációgátló tulajdonsággal rendelkezik, amit gyógyszerek AAG-kötődése befolyásolni képes. Az utóbbi megfigyelés arra enged következtetni, hogy a hidrofób gyógyszerkötő zseb és az AAG polipeptidlánc flexibilitásának változása fontos tényező lehet az aggregációgátlás mechanizmusában.



## GAMMA-AMINOVAJSZAV TRANZSPORTER FUNKCIÓ MODELLEZÉSE

Palló Anna, Simon Ágnes, Bencsura Ákos, Héja László, Kardos Julianna

A  $\gamma$ -aminovajsav (GABA) a központi idegrendszer (CNS) fő gátló neurotranszmittere, amelynek extracelluláris koncentrációját a sejtmembránba ágyazott GABA-transzporterek szabályozzák. A GABA-transzporterek gátlásával elérhető az extracelluláris [GABA] növelése, ami lehetőséget kínál számos CNS-kórkép, többek között az epilepszia kezelésére. A GABA a  $\text{Na}^+$ -ionnal együtt transzportálódik ( $\text{Na}^+$ -szimport), utóbbi a koncentráció grádiense mentén, ami a GABA-transzport fő hajtóereje, azonban a mechanizmusa teljességgel ismeretlen. A GABA transzporterfunkció molekuláris mechanizmusának jobb megértése egy bakteriális ortológ transzporter nagyfelbontású kristályszerkezetének (LeuT: Yamashita et al., Nature, 2005, 437, 215-223) ismeretében vált lehetővé.

A szubsztráttal kristályosított zárt ('occluded') LeuT szerkezet alapján és a Swiss Model használatával neuronális hGAT-1, valamint a gliasejteken található hGAT-2 és hGAT-3 humán GABA-transzporter altípus homológia modelleket építettünk. A modelleket a Sybyl programcsomag segítségével finomítottuk, és a GOLD programmal szubsztrát-analóg inhibitorokat dokkoltunk a kötőhelyébe, majd a komplexeken molekuladinamikai (MD) számításokat végeztünk. A hatékony hGAT-1 inhibitorokat a jobb illeszkedést jelző nagyobb dokkolási pontszám és a Tyr60 aminosavhoz való kötődés jellemzi. Ebben a kötődési módban a GABA az irodalomból ismert farmakofór modellekhez hasonló félig-nyújtott konformációt vesz fel [1]. A gliális GABA-transzporterek szubsztrát kötőhelye eltér a hGAT-1 altípusétól, jelentős különbség, hogy a Tyr60 oldallánc helyett egy negatív töltéssel rendelkező aminosav, a Glu található [2]. A funkcionális adatokkal összhangban, a hGAT-2 és a hGAT-3 GABA kötőhelye nem különböztethető meg egymástól, ugyanakkor felismerhető egy  $\text{Zn}^{2+}$ -kötőhely a hGAT-3 fehérjében, annak második extracelluláris hurokjában.

A fentiekben jellemzett neuronális és gliális homológia modelljeink mindegyikében megfigyelhető a [GABA- $\text{Na}^+$ ]-komplex képződése. A dokkolással és MD-számításokkal egyaránt kimutatható [GABA- $\text{Na}^+$ ]-komplex a  $\text{Na}^+$ -szimporttal működő neurotranszmitter transzporterek lehetséges molekuláris mechanizmusát valószínűsíti [2].



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Palló A, Bencsura Á, Héja L, Beke T, Perczel A, Kardos J, Simon Á  
Major human  $\gamma$ -aminobutyrate transporter: In silico prediction of substrate efficacy  
Biochemical and Biophysical Research Communications, 364, 952-958 (2007)
2. Palló A, Simon Á, Bencsura Á, Héja L, Kardos J  
Substrate–Na<sup>+</sup> complex formation: Coupling mechanism for  $\gamma$ -aminobutyrate symporters  
Biochemical and Biophysical Research Communications, 385, 210-214 (2009)

**NANOKÉMIAI ÉS KATALÍZISKUTATÁSI  
SZEKCIÓ**



## GYÓGYSZERHORDOZÓ NANORÉSZECSKÉK SZINTÉZISE ÉS JELLEMZÉSE

Nagyné Naszályi Livia, Bóta Attila

Gyógyszerhordozók alkalmazásának olyan hatóanyag-molekulák esetében van jelentősége, amelyek lokálisan fejtik ki kívánt hatásukat, és toxikusak a szervezet egészére nézve. A daganatterápiában alkalmazott hatóanyagok nagy része citotoxikus és nehezen szolubilizálható. A kezelés hatékonyságát növelné, a mellékhatásokat pedig visszaszorítaná a hatóanyag hordozón történő bejuttatása, különösen, ha elérhető a tumorban való feldúsulás. A tumor célzása a daganatos sejtek felszínén feldúsuló receptorok (pl. folsav receptor) és a gyógyszerhordozó felszínére kötött célzó egységek (pl. folsav) kölcsönhatásán alapul.

Munkánk során intravénásan beadható, gyógyszerhordozónak alkalmas nanorészecskéket kívánunk kifejleszteni, elsősorban tüdőrák gyógyítására. Modell hatóanyagként az Iressa fantázianevű vegyületet alkalmaztuk, amelyet a Vichem Chemie Research Ltd. cég bocsátott a rendelkezésünkre.

Az általunk kifejlesztett hordozók biokompatibilis magra épülnek ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), amelyen dendritikus komplexáló térrészt alakítunk ki. Az érrendszerben mért hosszú keringési időt a polietilén-glikol (PEG)-láncok és folsavval kapcsolt PEG-láncok felkapcsolásával biztosítjuk. A hosszú keringési idő biztosítja azt, hogy a hordozó részecskék feldúsulhatnak a beteg szövet sejteinek környezetében.

Az előállított nanorészecskék morfológiáját a transzmissziós elektronmikroszkópia, a röntgendiffrakció, a kisszögű röntgenszórás és a fotonkorrelációs spektroszkópia módszereivel tanulmányozzuk. A felületre kapcsolt szerves szerkezet jellemzését infravörös spektroszkópiával, funkcióscsoport-titrálással, kapilláris elektroforézissel, röntgen-fotoelektron spektroszkópiával stb. végezzük. A hatóanyag komplexáláson alapuló megkötését UV-látható spektroszkópiával és infravörös spektroszkópiával vizsgáljuk kvalitatívan.



# DENDRIMEREK KÖLCSÖNHATÁSA LIPOSZÓMÁKKAL ÉS ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI GYÓGYSZERHORDOZÓKÉNT

Berényi Szilvia, Bóta Attila

A dendrimerek elágazó, néhány nm kiterjedésű, szűk méreteloszlású makromolekulák, melyek az utóbbi évtizedekben nagy érdeklődést váltottak ki a farmakológia és az orvosbiológia területén. Nagyfokú felületi funkcionalitásuk és sajátosságos, háromdimenziós szerkezetük ugyanis számos előnyt kínál gyógyszermolekulák kapszulázására és célbajuttatására.

A dendrimerek toxicitásával sok tanulmány foglalkozik, ennek ellenére sejtmembránokra gyakorolt hatása nem pontosan ismert. A biológiai membránok általános szerkezeti sajátága, a lipid kettősréteg, amely a szintetikus lipidekből összeállított liposzómák révén rendelkezésre áll.

Vizsgálataink során háromfajta (két hidrofil és egy hidrofób felületi karakterű) poliamidoamin (PAMAM) dendrimer foszfolipid (a humán sejtmembránok egyik jellemző lipidkomponense, a dipalmitoilfoszfatidilkolin, DPPC)-víz alapú multilamellás vezikulák szerkezetére, morfológiai és termodinamikai tulajdonságaira gyakorolt hatását tanulmányoztuk. A rendszer termotróp sajátosságainak jellemzésére DSC, a liposzómákon bekövetkező szerkezeti és morfológiai változások követésére kis- és nagyszögű röntgenszórást, valamint fagyasztvatöréssel kombinált elektronmikroszkópiás módszert használtunk.

A mérések a PAMAM/lipid molarány 0,001-0,01 tartományára vonatkoznak. A dendrimerek az alaprendszer karakterisztikus termikus viselkedését már kis koncentrációban megváltoztatják. A multilamellák közötti korreláció drasztikus mértékben csökken. A hidrofil dendrimerek inhomogén módon a kettősrétegek közötti vízrétegben lokalizálódnak. A hidrofób dendrimer jóval nagyobb mértékben perturbálja a lipid kettősrétegeket, mint a hidrofilek. Általánosságban elmondható, hogy a nagy dendrimer koncentráció hatására az alaprendszer termotróp sajátosságai megváltoznak, új szerkezeti és morfológiai formák alakulnak ki.



# SZÉN-NANOKRISTÁLYOK A GUJBA METEORITBÓL ÉS A GRAFIT-GYÉMÁNT ÁTALAKULÁS

Németh Péter, Laurence A. J. Garvie\*, Peter R. Buseck\*

Az első kísérleti munka, ami leírja a grafit gyémánttá alakulását, 50 éves [Bovenkerk, H. P., Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. & Wentorf, R. H., Preparation of diamond, Nature 184, 1094-1098 (1959)]. Azóta számos kísérleti és elméleti kutató foglalkozott a témával, illetve próbálta az átalakulás mechanizmusát értelmezni. Ezeket a kutatásokat a nanogyémántok megismerése gerjesztette, melyeket kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően ma már többek között az elektronika és az orvostudomány területén is alkalmaznak.

Széntartalmú anyag gyémánttá alakulásának kétféle mechanizmusa ismert: diffúzív átkristályosodás és martenzites átalakulás. A kísérleti eredmények arra utalnak, hogy az átalakulás függ a kiindulási anyag szerkezetétől, kristálytani orientációjától, a nyomás-hőmérsékleti viszonyoktól és az átalakulás sebességétől. A folyamat részleteiről azonban csak keveset tudunk.

Előadásunkban a Gujba meteoritból származó, úgynevezett shock metamorfózis hatására részlegesen átalakult grafit-gyémánt szénnanokristályokat mutatunk be. A shock metamorfózis heterogenitásának köszönhetően a meteoritban a kiindulási anyagtól kezdve a köztes grafit-gyémánton keresztül a végtermék gyémánt nanokristályokig az átalakulás összes fontos fázisa megtalálható.

Atomi felbontású képeink alátámasztják, hogy mind a hexagonális, mind a romboéderes grafit politípek gyémánttá alakulnak martenzites folyamat révén. A mechanizmus során diszlokációk és rétegződési hibák kulcsfontosságú szerepet játszanak. Az átalakulás a grafitrétegekben megjelenő diszlokációk magjában kezdődik, és onnét terjeszkedik szét a kristályokban, úgy, hogy a grafit [010] zónatengelye a gyémánt [0-11] zónatengelyével egybeesik. A folyamat során a szénnanokristályok az eredeti grafitrétegekkel párhuzamosan kismértékben kiterjednek, míg oldalirányban megrövidülnek. Az átalakulás eredményeként ikrek képződnek a grafit-gyémánt és a végtermék gyémánt kristályokban.

\* School of Earth and Space Exploration & Department of Chemistry and Biochemistry, Arizona State University, Tempe





## KATALITIKUS OXIDÁCIÓ HORDOZÓRA FELVITT HETEROPOLISAVAKKAL

Göbölös Sándor, Borbáth Irina, Tálás Emília, Maria Timofeeva\*

A heteropolisavakat, vagy más néven polioxometallátokat, savas és redox tulajdonságaik miatt, széleskörűen alkalmazzák katalizátorként különböző, főként oxidációs reakciókban. A legismertebb Keggin típusú heteropolisav anionjának összegképlete:  $[X_xM_mO_o]^{q-}$ , ahol X a heteroatom (P vagy Si), míg M a poliatom (W vagy Mo). A leggyakrabban alkalmazott heteropolisav a  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ . A polianion töltésének kompenzálására különböző fémionok (pl. alkáli) is képesek, így a heteropolisavak sói képződnek. Az utóbbi évtizedben  $Al_2O_3$  hordozón rögzített  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  heteropolisavat használtak Ru- és Rh-foszfinokomplex homogén katalizátorok immobilizálására, melyeket sikeresen alkalmaztak különféle folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban. Néhány éve a hordozóra felvitt heteropolisavak aktív katalizátornak bizonyultak számos oxidációs reakcióban.

Munkánk egyik célja az volt, hogy különböző Keggin típusú heteropolisavakat (PW, SiW, PMo, SiMo) többféle hordozón ( $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  és Ti-szilikalit) rögzítsünk, majd vizsgáljuk katalitikus aktivitásukat dibenzotiofén szulfoxiddá és végül szulfonná történő oxidációjában. A reakciót dodekán-acetonitril kétfázisú rendszerben 65-70 °C-on végeztük mikrohullámú reaktorban  $H_2O_2$  oxidálószerrel alkalmazva. A  $TiO_2$ -hordozós PW és SiMo heteropolisavak igen nagy aktivitást mutattak. Ez a reakció nagy jelentőséggel bír dízelolajok hatékony kéntelenítésében alacsony nyomáson és hőmérsékleten hidrogén felhasználása nélkül.

Egyszeresen helyettesített Keggin típusú heteropolisav tetra-n-butilamin (TBA) sóját ( $TBA_4HPW_{11}CoO_{39}$ ) kémiai rögzítettük amino-alkil csoportokkal módosított szilícium-dioxidon ( $NH_2-(CH_2)_x-SiO_2$ ;  $x=0,2,3$ ). A módosított  $SiO_2$ -felület és a rögzített polioxometallát kölcsönhatását Diffuse Reflectance(DR)-UV-vis spektroszkópiával vizsgáltuk. Az immobilizált  $TBA_4HPW_{11}CoO_{39}$  katalitikus aktivitását benzilalkohol molekuláris oxigénnel benzaldehiddé történő oxidációjában tanulmányoztuk acetónitril oldószerben 60 °C-on. Azt találtuk, hogy az immobilizált heteropolisav aktivitása az amino-alkil csoportok felületi koncentrációjától és az alkilcsoport hosszától függ.

Tárgyaljuk a hordozóra felvitt heteropolisavak katalitikus sajátosságait, stabilitását és felhasználásuk lehetőségeit.

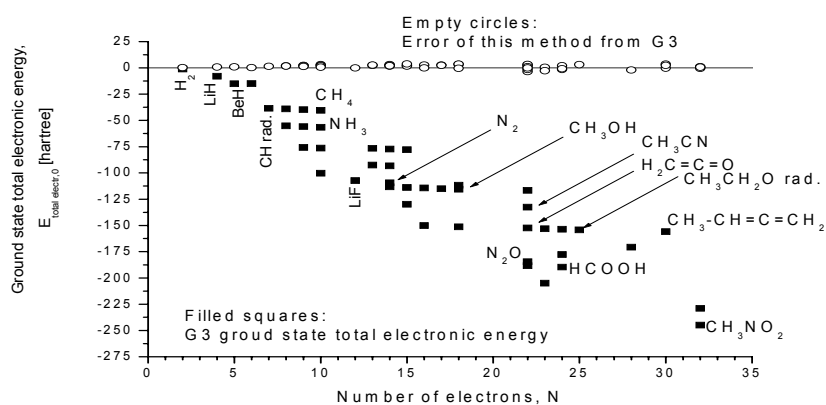
\*Boreskov Institute of Catalysis, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk



# A THOMAS-FERMI KINETIKAI- ÉS A PARR ELEKTRON-ELEKTRON TASZÍTÁS ENERGIASŰRŰSÉG-FUNKCIONÁLOK GENERÁLTA KOMPAKT EGYELEKTRON-SŰRŰSÉG APPROXIMÁCIÓ ÉRDEKES TULAJDONSÁGAI MOLEKULÁRIS RENDSZEREK ELEKTRONIKUS ALAPÁLLAPOT-ENERGIÁJÁNAK SZÁMÍTÁSÁRA

Kristyán Sándor

Az N-elektronos rendszerek elektronikus Schrödinger-egyenletének vagy számítási algoritmusának redukciója 4N-dimenzióról egy nem-lineáris, közelítő, 3-dimenziós egyelektron-sűrűség változójú sűrűségfukcionálra, mely kezelhető a gyakorlatban, régóta megoldásra váró feladat az elektronikai szerkezetek számításában. Ha a Thomas–Fermi kinetikai energia ( $\sim \int \rho^{5/3} dr_1$ ) és a Parr elektron-elektron taszítás energia ( $\sim \int \rho^{4/3} dr_1$ ) fő tag funkcionálokat elfogadjuk, az alábbiakban leírásra kerülő, kompakt alapállapot egyelektron-sűrűség közelítés a 2. Hohenberg – Kohn-tétel segítségével szintén figyelemre méltó, mert ez egy bizonyos következménye a fent említett két alapfukcionálnak. A két szükségképpen bevezetett paramétert semleges és ionos atomokra illesztettük, amelyek így átvihetők molekuláris rendszerekre az alapállapot elektronikai energiájának számításában. A konvergencia arányos az atommagok számával. Az eljárást, tulajdonságainak tárgyalása után, összehasonlítjuk az ismert *ab initio* módszerekkel. Megállapítható, hogy az általunk alkalmazott módszer energiakülönbségekre (itt atomi ionizációs potenciálokra) összevethető, sőt néha jobb eredményeket ad az ismert módszereknél. Az eljárás nem éri el a kémiai pontosságot teljes alapállapot elektronikai energiákra, de néhány vonatkozásban figyelemre méltó az egyszerűsége. Emellett elméleti szempontból érdekes, és mint generátorfüggvény szolgálhat a pontosabb egyelektron-sűrűség modellekben.



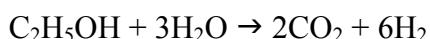
## IRODALOMJEGYZÉK

1. Kristyán S  
Properties of the multi-electron densities "between" the Hohenberg-Kohn theorems and variational principle  
Journal of Molecular Structure: Theochem, 858, 1-11 (2008)
2. Kristyán S  
Interesting properties of Thomas-Fermi kinetic and parr electron-electron-repulsion DFT energy functional generated compact one-electron density approximation for ground state electronic energy of molecular systems  
Journal of Computational Chemistry, 30, 1445–1453 (2009)

# HIDROGÉN ELŐÁLLÍTÁSA BIOETANOL REFORMÁLÁSÁVAL, NEMESFÉMMENTES Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ALAPÚ KATALIZÁTOROKON

Szijaártó P. Gábor, Tompos András

Napjainkra Földünk szénhidrogénkészletei jelentősen megfogyatkoztak. Az egyik lehetséges helyettesítőként a hidrogén energetikai célú felhasználása egyre nagyobb teret nyerhet. A hidrogén alapú gazdaság fenntarthatósága megkívánja, hogy a hidrogént megújuló energiaforrásokból állítsuk elő. Munkánk során a bioetanol vízgőzös reformálására fejlesztünk katalizátorokat. A hidrogéntermelő folyamatot az alábbi bruttó reakcióegyenlet írja le:



Nagy aktivitást és stabilitást az irodalom alapján a nemesfém alapú katalizátorok biztosítanak, amelyek azonban rendkívül drágák, ezért többkomponensű katalizátorokat terveztünk, ahol a hangsúlyt a nemesfémmentes kompozíciók kialakítására helyeztük. Előzetes kísérleteink alapján a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hordozóra felvitt NiO kellő aktivitást mutat a fenti reakcióban.

Módosító komponensként a következő átmeneti fémekkel módosítottuk az alap katalizátort: Pt, Ni, Co, Cu, Zn, Ce, La, Zr, Sm, Mo, W. Alacsonyabb hőmérsékleten ugyan a Pt-t is tartalmazó katalizátor bizonyult előnyösebbnek, 380 °C feletti hőmérséklet-tartományban viszont jelentős növekedést tapasztaltunk a hidrogén hozamában a nemesfémmentes kompozíciókon.

Megállapítottuk, hogy a reakció első lépésében az etanol dehidrogéneződik, ami acetaldehid és hidrogén képződéséhez vezet. Nem képződik tehát etilén, ami a savas típusú hordozókra (pl. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jellemző, és ami alapvetően hozzájárulna a szénlerakódáshoz és a katalizátor deaktiválódásához. Az acetaldehid a reakció további lépéseiben egyrészt metánra és szénmonoxidra bomlik, másrészt közvetlenül reformálódik további hidrogénfejlődést eredményezve. A módosító komponensek hatása abban nyilvánul meg, hogy (i) a reformáló lépést elősegítik, illetve (ii) magasabb hőmérsékletek felé tolják el a CO-képződést. A magasabb hőmérsékleteken (400 °C felett) a termodinamikailag kedvezőbb folyamatban a CO a vízgáz reakció révén CO<sub>2</sub>-vé és hidrogénné alakul; a metánképződés (a CO metanizálódása által) visszaszorul. Magas hőmérsékleteken tehát a nemesfémmentes katalizátorok jelentős mértékben visszaszorítják a CO metanizálódását és csökkentik a széndepozitumok képződését, megnövelve a katalizátor élettartalmát. Az előadásban az egyes módosítók szerepét tárgyaljuk.



## ZEOLITOK BRØNSTED SAVASSÁGA ÉS KATALITIKUS AKTIVITÁSA

Lónyi Ferenc, Valyon József

A szilárd sav zeolitok olyan fontos olajfinomítói technológiák katalizátorai, illetve katalizátor komponensei, mint például a katalitikus krakkolás és az izomerizáció. A gyakorlatban elsősorban az Y, a mordenit, és a ZSM-5 típusú zeolitokat alkalmazzák.

A paraffinok aktiválódása Brønsted-sav centrumokon mehet végbe, ezért a katalitikus aktivitást gyakran a zeolit Brønsted-savasságával hozzák összefüggésbe. A reakciók mechanizmusának megvilágítását segítő összefüggések feltárását nehezíti, hogy egy összetett kinetikai jelenséget, a katalitikus aktivitást, termodinamikai egyensúlyi jellemzőkkel kell kapcsolatba hozni, mely utóbbiak alkalmasak a sav-bázis kölcsönhatásokban megnyilvánuló savasság leírására. Az összefüggések feltárását nehezíti, hogy a kinetikai mérésrel közvetlenül az ún. látszólagos sebességi állandó határozható meg, mely még a legegyszerűbb Langmuir-Hinshelwood kinetikájú paraffin átalakulásnál is a valódi sebességi állandó és az adszorpciós egyensúlyi állandó szorzata, illetve, hogy a sav-bázis kölcsönhatás egyensúlyát sem lehet úgy jellemezni, hogy az egyensúlyi állapot kialakulásához a bázis és a sav konjugált bázisának (a zeolit váznak) a kölcsönhatásai ne járuljanak hozzá. A sav-bázis kölcsönhatás erőssége akkor mutatja a Brønsted-sav hely valódi (intrinsic) saverősségét, ha a bázis egyéb kölcsönhatásai a Brønsted-savas centrum konjugált bázisával – amelyek szolvatációs- és médiumhatásokként is ismeretesek – elhanyagolhatóan gyengék a bázis és a savas hely kölcsönhatáshoz képest. Korrelációt találhatunk akár a látszólagos paraméterek között is, de igazán egyértelmű összefüggést akkor láthatunk, ha az aktív hely valódi aktivitásának jellemzőjét (sebességi állandót vagy aktiválási energiát) valódi savassági jellemzőjéhez rendeljük.

Jelen munka ZSM-5, mordenit, és Y-zeolitok savassága és a hexán katalitikus átalakításában mutatott aktivitása közötti összefüggés feltárására irányult. A Brønsted-savas hidroxilcsoportok saverősségét a jellemző infravörös abszorpciós sávjuk ( $\nu_{OH}$ ) eltolódásának mértékével jellemeztük, amelyet gyenge bázis  $N_2$  ( $\Delta\nu_{OH/N_2}$ ), ill. a reaktáns, az erősebb bázis hexán ( $\Delta\nu_{OH/C_6}$ ) adszorpciójával váltunk ki. Az előbbi érték inkább a valódi saverősségre, az utóbbi pedig a reaktánssal szemben mutatott látszólagos saverősségre jellemző. Az egyes zeolitkatalizátorokon meghatároztuk a bimolekuláris hexán átalakulásának látszólagos sebességi állandóját ( $k_{B,app}$ ), illetve a savas helyek számának ismeretében a látszólagos bimolekuláris átalakulási frekvenciát ( $TOF_{B,app}$ ). Ez utóbbi értékek lényegesen jobb korrelációt mutatnak a hexánnal meghatározott látszólagos saverősségre jellemző eltolódásértékekkel ( $\Delta\nu_{OH/C_6}$ ), mint a nitrogénnel meghatározott, valódi saverősségre jellemző eltolódásértékekkel ( $\Delta\nu_{OH/N_2}$ ). Ez arra mutat, hogy a savas hely és környezete együtt alakítja ki a katalizátorra jellemző aktív alakulatot.



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Barthos R, Lónyi F, Onyestyák Gy, Valyon J  
An IR, FR, and TPD study on the acidity of H-ZSM-5, sulfated zirconia, and sulfated zirconia-titania using ammonia as the probe molecule  
Journal of Physical Chemistry B, 104, 7311-7319 (2000)
2. Kovács A, Valyon J, Lónyi F  
An operando DRIFTS study of the conversion of hexane over H-ZSM-5 and H-mordenite  
In: Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region. Proceedings of the 8th Pannonian International Catalysis Symposium 2006 Szeged, Hungary (Ed: Pálkó I) Magyar Zeolit Társaság, Szeged, 2006, pp 161-166
3. 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, 1711-1721 (2006)
4. Lónyi F, Valyon J  
Study of the relation between the acidity and activity of zeolites in the conversion of hexane  
Studies in Surface Science and Catalysis, 174, 873-876 (2008)

# TRIKLÓR-FENOLOK LEBONTÁSA NANOPÓRUSOS FOTOKATALIZÁTOROKON

Szegedi Ágnes, Valyon József

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik gyakorlatban is fontos területe a heterogén fotokatalízis. Levegő- és vízszennyezők fotokatalitikus lebontására többnyire titán-dioxid alapú, félvezető katalizátorokat használnak. A fotokatalitikus tulajdonságokat a kristályszerkezet, a kristályméret, valamint a határfelületi sajátosságok befolyásolják. Célunk nagy aktivitású, látható fénnel is gerjeszthető, nanoszerkezetű, vizes szuszpenzióban stabilis titán-dioxid, illetve titano-szilikát típusú katalizátorok előállítására.

Mezopórusos szilikáthordozók (MCM-41, SBA-15) csatornáiban és külső felületén izomorf szubsztitúcióval izolált Ti-ionokat, míg impregnálással anatóz nanorészecskéket tudunk kialakítani. Mindkét anyag fotoaktív volt UV-C sugárzás mellett a 2,4,6-triklór-fenol, (TCP) teljes lebontásában, ún. mineralizációjában ( $TCP + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + HCl$ ).

A reakció mechanizmusára a képződő intermedierek alapján következtettünk. Megállapítottuk, hogy a láncindító lépés az aktivált  $[OH\cdot]$  gyökök képződése, amit az okta- vagy pentaédesen koordinált, izolált titánionok száma és elérhetősége befolyásol.

Szintetikus agyagásvány-hordozót, laponitot alkalmazva vizes szuszpenzióban nagyobb szerkezeti és katalitikus stabilitású, hordozós titán-dioxid katalizátorokat állítottunk elő. A laponit rétegei közé pillérezési eljárással nagy mennyiségű (35-40 tömeg %) anatóz nanorészecskét vittünk be. Katalizátoraink aktívak voltak a TCP mineralizációjában UV-A sugárzás mellett is, és a kereskedelmi titán-dioxidoktól eltérően, a szuszpendált katalizátort a víztől könnyen el tudtuk különíteni.

A látható fénnel is gerjeszthető,  $TiO_2$  alapú katalizátorokként titán nanocsöveket állítottunk elő. A nátrium-titanát összetételű nanocsövek ammónium-kloridos ioncseréjével és hőkezelésével olyan kristályos anatóz szerkezetű nanocsöveket készítettünk, melyekben az oxigénatomok egy részét nitrogénatomok helyettesítették. A nitrogénnel dopolt titán nanocsövek 400-500 nm között jellegzetes fényelnyelést mutatnak, ami valószínűvé teszi, hogy ezek az anyagok látható fény besugárzás mellett is a TCP lebontás aktív fotokatalizátorai lesznek.

## **Köszönetnyilvánítás**

A kutatást az OTKA (F 61972 sz. pályázat) támogatta.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Szegedi Á, Barthos R, Valyon J  
Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by titania pillared layered silicates  
Book of Abstracts, 6th World Congress on Oxidation Catalysis, 2009
2. Aboul-Gheit AK, Abdel-Hamid SM, Mahmoud SA, El-Salamony RA, Valyon J, Mihályi MR, Szegedi Á  
Mesoporous Ti-MCM-41 materials as photodegradation catalysts of 2,4,6-trichlorophenol in water  
Journal of Hazardous Materials, (benyújtva) 2009

## 157.5 T BELSŐ MÁGNESES TÉR MEGFIGYELÉSE ÉS ÉRTELMEZÉSE

### Fe[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> KOMPLEX VEGYÜLETBEN

Kuzmann Ernő, Klencsár Zoltán, Vértes Attila, Pápai Imre,

Szalay Roland\*, Homonnay Zoltán\*, De Châtel Péter\*, Szepes László\*

Előállítottuk a Fe[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> komplex vegyületet, amit por röntgendiffraktometriával és <sup>57</sup>Fe Mössbauer-spektroszkópia segítségével vizsgáltunk. A vegyületet különleges geometria jellemzi, amelyben a vas lineárisan koordinált két C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ligandummal, ami a vasra vonatkozóan szokatlan elektronszerkezetet eredményez. Ennek következtében különlegesen nagy, 157.5 T belső mágneses teret figyeltünk meg az <sup>57</sup>Fe magjánál  $T = 20$  K-en <sup>57</sup>Fe Mössbauer-spektroszkópia segítségével.

DFT-számításokat végeztünk a Fe[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> vegyületen abból a célból, hogy információt nyerjünk a vas elektron szerkezetéről és a kötésekről. A DFT-számítással megjósolt egyensúlyi geometria kitűnően egyezett a röntgendiffrakcióval meghatározott geometriával, az alapállapotú molekula C-Fe-C egysége lineárisnak adódott a trimetilszilil-csoportok közel lépcsőzetes elrendezésével. A számított atomközi távolságok szintén rezonánsan közel voltak a kísérletileg talált értékekhez. Azt találtuk továbbá, hogy tisztán a vas nagyspinű állapota a kedvező energetikailag. A DFT-analízis azt mutatta, hogy a kötéseknel a vasról a C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ligandumokra irányuló jelentős mértékű töltéstranszfer lép fel. A számításoknak megfelelően a vizsgált vegyületben vasatom elektronkonfigurációja  $3d^{5.83} 4s^{0.72}$ , ahol a 4s elektronsűrűség csak kismértékben polarizált, és a párosítatlan elektronok döntő többsége 3d jellegű. A Mössbauer-mérésekkel talált, extrém nagy mágneses tér értéket a nem befagyott 3d pálya járulékok hatásának következményével magyaráztuk meg.

\*ELTE Kémiai Intézet

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Kuzmann E, Szalay R, Vértes A, Homonnay Z, Pápai I, De Châtel P, Szepes L  
157 T internal magnetic field in  $\text{Fe}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  compound at 20 K  
*Hyperfine Interactions*, 185, 185-189 (2008)
2. Kuzmann E, Szalay R, Vértes A, Homonnay Z, Pápai I, De Châtel P, Klencsár, Z, Szepes L  
Observation and interpretation of 157.5 T internal magnetic field in  $\text{Fe}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$   
coordination compound  
*Structural Chemistry*, 20, 453–460 (2009)

## **SZERKEZETI KÉMIAI SZEKCIÓ**

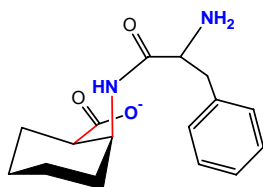


# CISZ- ÉS TRANSZ-1,2-DISZUBSZTITUÁLT CIKLOHEXÁN VEGYÜLETEK KOMPLEXKÉPZŐ TULAJDONSÁGAINAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA FOLYTONOS ÉS IMPULZUS ESR-SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK SEGÍTSÉGÉVEL

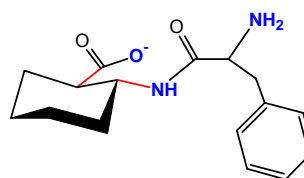
Nagy Nóra Veronika, Sabine Van Doorslaer\*, Senne Van Rompaey\*, Fülöp Ferenc\*\* ,

Tóth Gábor\*\* , Pláncáné Szabó Terézia\*\* , Rockenbauer Antal

Az 1,2-diszubsztituált ciklohexán vegyületek konformációs izomériáját már széles körben vizsgálták, ennek ellenére az ilyen izomerek komplexképző sajátságairól még keveset tudunk. Mivel a biokémiai aktivitást sokszor kis sztereokémiai különbségek döntően befolyásolhatják, célul tűztük ki két cisz-transz izomer pár réz(II)ionnal képzett komplexeinek vizsgálatát. A cisz/transz-2-amino-ciklohexánkarbonsav (2-ACHC) L-fenilalaninnal (F) képzett dipeptidjeit állítottuk elő úgy, hogy az alfa-aminosavat mind a C- mind az N-terminális pozícióban kapcsoltuk.



F-cisz-2-ACHC



F-transz-2-ACHC

Az N-terminális pozícióban fenilalanint tartalmazó izomerpár szerkezete

A fémet és a ligandumot tartalmazó vizes oldatokban pH-függő ESR-spektrumokat vettünk fel szobahőmérsékleten, majd ezeket együttesen szimuláltuk a 2d\_epr “két-dimenziós” kiértékelő programmal [1]. Ez a szimuláció egyidejűleg megadja a komponensek izotróp ESR-paramétereit és képződési állandójukat. Mindkét cisz-transz pár esetében azt kaptuk, hogy az aminocsoport és a deprotonált peptid nitrogénjének, valamint a karboxilát oxigénjének koordinációjával képződő  $\text{CuLH}_1$  komplex a cisz esetén szélesebb pH-tartományban domináns, mint a transz izomernél.

A  $\text{CuLH}_1$  komplexek szerkezeti különbségének felderítésére ezen túlmenően anizotróp ESR-spektrumokat (77K-en), valamint a kisebb csatolási állandók pontosabb meghatározására alkalmas impulzus ESR-spektrumokat is mértünk. A nitrogén-csatolás mérésére W-sávban ELDOR detektált NMR-spektrumokat (6K-en), a protoncsatolás megismerésére pedig X-sávban HYSORE-spektrumokat (10K-en) vettünk fel. Az eredmények értelmezéséhez DFT-számításokat végeztünk különböző konformációs izomerekre. A mért és a számított ESR-paraméterek összevetéséből valószínűsítettük a termodinamikailag stabilisabb konformer szerkezetét.

\* University of Antwerp, Antwerpen (Belgium)

\*\* Szegedi Tudományegyetem



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Rockenbauer A, Szabó-Plánka T, Árkosi Zs, Korecz L  
A two-dimensional (magnetic field and concentration) electron paramagnetic resonance method for analysis of multispecies complex equilibrium systems. Information content of EPR spectra  
Journal of the American Chemical Society, 123 : 7646-7654 (2001)

## A HIDROXIDION HIPERKOORDINÁCIÓJA

Bálint Szabolcs, Megyes Tünde, Bakó Imre, Grósz Tamás

A hidroxidionok fontos szerepet játszanak az alapvető kémiai és biológiai folyamatokban, azonban molekuláris szinten keveset tudunk szerkezetükről. A szerkezet ismerete azonban nagyon fontos a hidroxidionok vízben kimutatható, szokatlanul gyors diffúziójának szempontjából. A gyors transzportjelenség magyarázatára számos modellszerkezetet alkottak napjainkig.

A legkézenfekvőbb megoldás az, hogy a hidroxidiont, mint protonhiányos vízmolekulát képzeljük el. Ez a modell azonban nem állja meg a helyét, mivel számos kísérleti bizonyíték áll rendelkezésre, miszerint a víz szerkezete nagymértékben módosul hidroxidionok jelenlétében. Ezért a továbbiakban olyan modelleket vizsgáltak, melyekben az ionhoz 1–6 vízmolekula szorosan kötődve határozza meg a folyadék tulajdonságát, kiemelve az ionok hidrátszférájának jelentőségét. Ezek közül az ún. hiperkoordinált hidroxidion-szerkezet terjedt el széleskörűen. Ennek lényege, hogy a hidroxidion oxigénjéhez 4 vízmolekula koordinálódik H-kötéssel közel síknégyzetes elrendezésben, míg az ion hidrogénje egy további vízmolekulához koordinálódik.

Csoportunk különböző koncentrációjú (NaOH)-oldatokon (2,5M – 19,1M) végzett röntgendiffrakciós mérések és Car-Parrinello-szimuláció együttes alkalmazásával elsőként igazolta a hiperkoordinált hidroxidionok jelenlétét vizes oldatokban diffrakciós mérés segítségével, közepes és kis koncentrációjú oldatokban. A tömény oldatokban ez a szerkezet nem alakulhat ki, mivel nem áll rendelkezésre elegendő számú vízmolekula a teljes hidrátszerkezet felépítésére.

Annak érdekében, hogy klasszikus molekuláris dinamikai szimulációval eredményesen lehessen tanulmányozni a hidroxidionok természetét vizes oldatokban, nemzetközi együttműködésben egy újonnan kifejlesztett, polarizálható potenciál tesztelését is elvégeztük. Megállapítottuk, hogy az így kapott szimulációs eredmények kielégítően írják le a kísérletileg meghatározott szerkezetet.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Megyes T, Bálint Sz, Grósz T, Radnai T, Bakó T  
The structure of aqueous sodium hydroxide solutions: A combined solution x-ray diffraction and simulation study  
The Journal of Chemical Physics, 128, 044501 (2008)
2. Vacha R, Megyes T, Bakó I, Pusztai L, Jungwirth P  
Benchmarking polarizable molecular dynamics simulations of aqueous sodium hydroxide by diffraction measurements  
Journal of Physical Chemistry A, 113, 4022-4027 (2009)

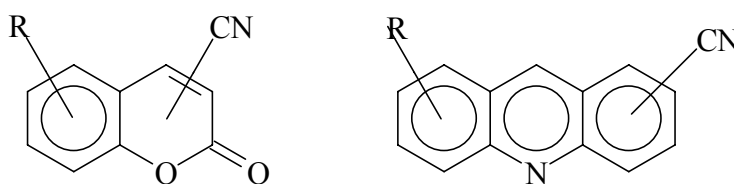
# HIDROXILCSOPORTRA ÉRZÉKENY FLUORESZCENS JELZŐMOLEKULA KERESÉSE: A CIANID-SZUBSZTITÚCIÓ HATÁSA AROMÁS VEGYÜLETEK FLUORESZCENCIÁJÁRA

Baranyai Péter, Bitter István, Gottfried Grabner\*, Kállay Mihály\*\*, Gottfried Köhler\*, Kubinyi  
Miklós, Pál Krisztina, Vidóczy Tamás

Biológiai és orvosi kísérletek változatos igényeinek kielégítésére a fluoreszcens jelzőmolekulák széles tárháza ismeretes, a mikro környezet polaritását számos ilyen molekulával lehet vizsgálni. Ezzel szemben a víz (illetve hidroxilcsoport) jelenlétét fluoreszcenciás viselkedésével jelző molekulákat alig ismer a szakirodalom, pedig a vízmolekulák szerepe biológiai rendszerekben kulcsfontosságú.

Korábbi munkánk során megmutattuk, hogy az 5-ciano-indolin (és az 5-ciano-N-metil-indolin) a ciano-szubsztituens nitrogénjén keresztül hidrogénhidat képez az oldószer hidroxilcsoportjával, ami nagymértékben lerövidíti a gerjesztett szingulett állapot élettartamát, vagyis a poláros prótikus oldószer kioltja ezen vegyületek fluoreszcenciáját. Ezt a jelenséget szeretnénk felhasználni vízre (hidroxilcsoportra) érzékeny fluoreszcens jelzőmolekula kifejlesztéséhez.

A biológiai kísérletekben történő felhasználhatóság érdekében olyan (heteroatomot is tartalmazó) aromás molekulát keresünk, mely a látható tartományban gerjeszhető, rendelkezik olyan funkciós csoporttal, melyen keresztül a későbbiekben biomolekulákhoz kapcsolható, elegendően nagy fluoreszcencia-quantumhatásfokkal és kellően hosszú fluoreszcencia-élettartammal rendelkezik ahhoz, hogy a cianidcsoporton keresztül képződő hidrogénhidas komplex kioltó hatása jól észlelhető legyen. Az Edinburgh Instruments FL900 fluoreszcenciaélettartam-mérő berendezésével elvégzett kísérleteket a kumarinszármazékok körében kezdtük el, de a szintetikus munka megindult az akridinszármazékok körében is. A kísérleti munkával párhuzamosan, kvantumkémiailag számításokat végzünk a várhatóan kialakuló hidrogénhidas komplexek szerkezetének meghatározására. Részben ezen eredmények alapján tervezzük meg a szintetizálendő új molekulákat is.



A vizsgált vegyületek általános szerkezete, balra a kumarin, jobbra az akridin váz, R tetszőleges funkciós csoportot jelöl.

Különböző oldószerekben (esetenként oldószerkeverékekben) végzett időkorrelált egyfoton-számlálásos fluoreszcencia-élettartam mérésel vizsgáljuk a kiválasztott molekulákat, szükség esetén a gerjesztett szingulett állapot összes dezaktiválódási csatornáját felderítjük. A kereskedelemben kapható kumarinszármazékok között nem bukkantunk a célnak megfelelő molekulára, de a saját elképzelések alapján szintetizált molekulák között már találtunk olyant, melynek tulajdonságai közelebb vannak a kívánalmakhoz.

\* Max. F. Perutz Laboratórium, Bécsi Tudományegyetem

\*\*Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, BME, Budapest

### **Köszönetnyilvánítás**

A szerzők az OTKA (NF72194) és a Tét (A-15/2006, AT-6/2008) támogatásáért köszönetet mondanak.

### **IRODALOMJEGYZÉK**

1. Pál K, Kállay M, Köhler G, Zhang H, Bitter I, Kubinyi M, Vidóczy T, Grabner G  
Efficient singlet-state deactivation of cyano-substituted indolines in protic solvents via CN-HO hydrogen bonds  
ChemPhysChem 8, 2627–2635 (2007)

# ANTIMIKROBIÁLIS PEPTIDEK HATÁSMECHANIZMUSÁNAK VIZSGÁLATA NMR-SPEKTROSKÓPIÁVAL

Bánóczy Zoltán\*, Király Péter, Hudecz Ferenc\*<sup>§</sup>, Tőke Orsolya

Az antimikrobiális peptidek (AMP) rövid, gének által kódolt aminosavláncok, amelyek a kórokozók sejtmembránjában ioncsatornákat, pórusokat képezve növelik a sejtmembrán átjárhatóságát, ami a sejt plazma és az extracelluláris tér közötti elektromos potenciálkülönbség felborulását, illetve – nagyobb koncentrációban – a membrán destabilizálódását eredményezi [1]. Hatásmechanizmusuk fizikai, a hagyományos antibiotikumokétól eltérő jellege értékes és ígéretes célponttá teszi őket a gyógyszerkutatás számára. A maximin 4 nevű, 27 aminosavból álló (GIGGVLLSAGKAALKGLAKVLAEKYAN-NH<sub>2</sub>), baktériumsejtek iránt nagyfokú szelektivitást mutató peptid (Lai et al., Peptides, 2002, 23, 427.) szilárd- és oldatfázisú NMR-spektroszkópiai vizsgálata során célul tűztük ki a peptidlánc szerkezetének és helyzetének meghatározását a fiziológias körülményeket megközelítő membránkörnyezetben.

A szilárd fázisú NMR-vizsgálatok során specifikus <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N izotópjelzéssel ellátott maximin 4 peptideket foszfolipid vezikulákba ágyaztunk, majd a <sup>13</sup>C-<sup>15</sup>N dipoláris csatoláson alapuló spektrumszűrési technikákkal meghatároztuk a másodlagos szerkezetre utaló kémiai eltolódás értékeit a peptidlánc elején, közepén és végén. Ezen vizsgálatok alapján a peptid mind ikerionos (DPPC), mind negatív töltéssel rendelkező (DPPC:DPPG, 3:1) membránrendszerekben alfa-hélix szerkezetű. Hasonló eredményre jutottunk SDS micellákba zárt maximin 4 peptidek folyadék fázisú NMR-vizsgálata során. Az oldatfázisú vizsgálatok egyben arra is fényt derítettek, hogy a hélixképződés a peptid eredendő, vizes oldatokban is jelentkező sajátja.

A peptidlánc mentén elhelyezett <sup>13</sup>C-jelzett funkciócsoportok és a lipidmolekulák foszfodiészter csoportjai között végzett szilárd fázisú <sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P REDOR távolságmérések arra utalnak, hogy a Leu<sub>6</sub>, Leu<sub>21</sub> karbonil- és az Ala<sub>13</sub> metilcsoport <sup>13</sup>C atomjai mélyen a hidrofób alkiláncok közé merülnek a membránban. A továbbiakban tervezzük az említett peptid-lipid távolságmérések kiterjesztését más – pl. koleszterint is tartalmazó – membránrendszerekre, valamint a membránba ágyazott peptidláncok aggregációs tulajdonságainak vizsgálatát.

\*ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport

<sup>§</sup> ELTE Szerves Kémiai Tanszék

## IRODALOMJEGYZÉK

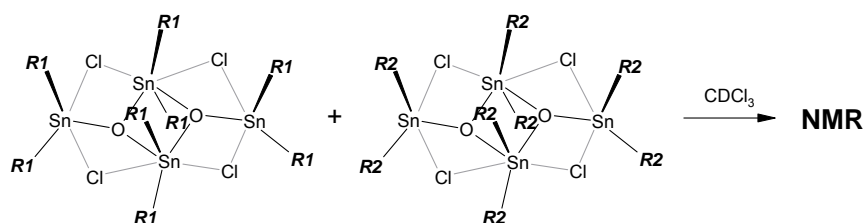
1. Tőke O  
Antimicrobial peptides: New candidates in the fight against bacterial infections  
Biopolymers, 80, 717-735 (2005)

# TETRAORGANO-DISZTANNOXÁN ELEGYEK EGYENSÚLYI FOLYAMATAINAK VIZSGÁLATA NMR-SPEKTROSKÓPIÁVAL

Mizsei Réka, Király Péter, Tárkányi Gábor

Négyfématomos tetraorgano-disztannoxán (TODS) komplexek elegyeit vizsgáltuk NMR-spektroszkópiával. E vegyületek ismert szerves kémiai reakciók katalizátorai, mint például az észterezési és átészterezési reakciók, az uretánképzés, dialkil-karbonát szintézis, valamint a laktonok gyűrűnyitó polimerizációja. Működésük alapja részben az ón(IV) központi fématomok koordinációs kötéseinek és geometriájának változatosságában rejlik, amit mi is tapasztaltunk vizsgálatainkban. A sokszor csak ón(IV)-oxid vagy dialkilón(IV)-klorid katalizálta reakciókként emlegetett folyamatok mechanizmusának megértését és a kialakuló intermolekuláris, koordinatív komplexeknek értelmezését segíti az alapvegyületek dinamikájának feltárása.

Előadásomban bemutatom az ábrán vázolt tetraorgano-disztannoxánok NMR-rel történő szerkezetkutatásában egy- és kétdimenziós oldat-NMR spektroszkópiával elért eredményeinket. Az alábbi TODS szerkezetet három különböző szerves szénláncsal előállítva, olyan biner elegyeket készítettünk, melyekben tanulmányozható az  $R_2\text{Sn}$ -csoportok ( $R$ = metil, *n*-butil, vinil) keveredésének kinetikája. Az izomertiszta esetben két  $^{119}\text{Sn}$  rezonanciával jellemezhető TODS szerkezetek elegyítése során 9 speciesz és 24 eltérő  $^{119}\text{Sn}$ -NMR rezonancia jelenik meg az  $(R1)_2\text{Sn}$  és  $(R2)_2\text{Sn}$  csoportok kombinációból. Célul tűztük ki ezek értelmezését, ami egy többlépcsős folyamat a jelhozzárendeléstől az  $R$ -csoportok geometriai preferenciájának megállapításáig. Munkánk során  $^1\text{H}$ - $^{119}\text{Sn}$ -gHMQC, valamint ún. kettőskvantum-szűrt  $^{119}\text{Sn}$ - $^{119}\text{Sn}$ -INADEQUATE és DQFCOSY mérések beállítását és értelmezését végeztük el.



A tetraorgano-disztannoxánok szerkezete, ahol  $R$ = metil, *n*-butil, vinil



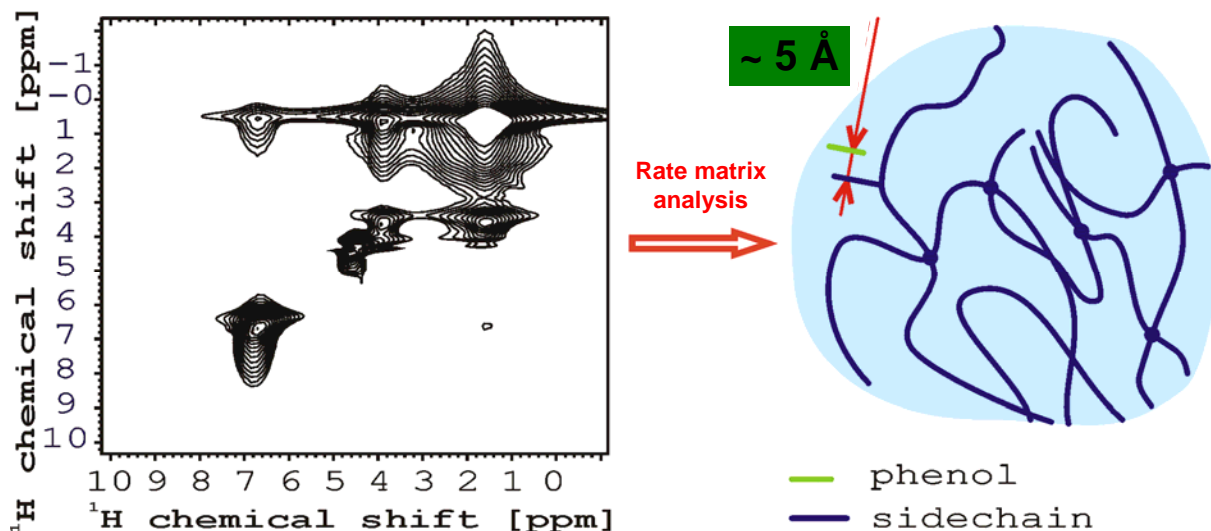


# INTERMOLEKULÁRIS KÖLCSÖNHATÁS MEGHATÁROZÁSA KÉTDIMENZIÓS SZILÁRD FÁZISÚ NMR-MÓDSZEREKKEL

Domján Attila, Erik Geissler\*, László Krisztina\*\*

Kisméretű vendégmolekulák és nagy lágy rendszerek (pl. lipid membránok, fehérjék vagy duzzadt gélek) közti kölcsönhatások megismerése elengedhetetlen különböző biológiai rendszerek megértéséhez. Az ilyen rendszerek tulajdonságai részben szilárd-, részben folyadékmodellekkel írhatók le. A kialakuló „host-guest“ kölcsönhatások tanulmányozására az optikai módszerek a koncentrációviszonyok, a molekuladinamika számítások a nagy méretek miatt nem alkalmazhatók. Makroszkopikus vizsgálatok segítségével az általános termodinamikai tulajdonságok meghatározhatók, de az aktív molekulák térbeli eloszlásáról nem kapunk információkat.

Munkánk során egy csak kristályos kismolekulás rendszereken alkalmazott szilárd fázisú technika felhasználásával közvetlenül meghatároztuk egy modell vendég kismolekula és egy amorf hidrogél láncai közti távolságot. „Lágy“ szilárd anyagok (pl. gélek) esetén a „hagyományos“ oldat vagy szilárd fázisú technikák nem alkalmazhatók. Szilárd fázisú  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  CRAMPS (Combined Rotation And Multiple-Pulse Spectroscopy) korrelációs mérések segítségével az amorf rendszerben lokális rendezettséget mutattunk ki. A sebességmátrix-analízis kiterjesztésével mágneses dipól-dipól kölcsönhatások arányát és így távolságokat tudtunk meghatározni.



\* Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université J. Fourier de Grenoble, France

\*\*BME, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Domján A, Bajdik J, Pintye-Hóodi K  
Understanding of the plasticizing effects of glycerol and PEG 400 on chitosan films using solid-state NMR spectroscopy  
Macromolecules, 42, 4667–4673 (2009)
2. Domján A, Geissler E, László K  
Phenol-polymer proximity in a thermoresponsive gel determined by solid-state  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  CRAMPS NMR spectroscopy  
Soft Matter (benyújtva)

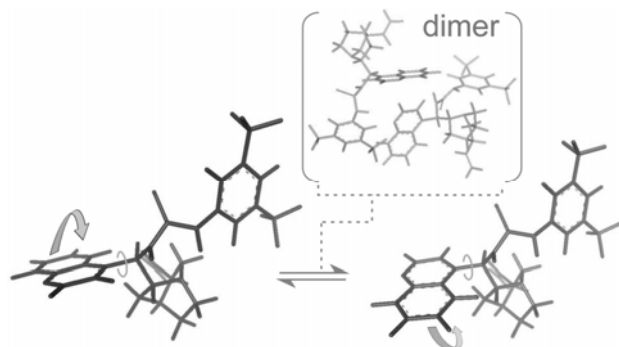
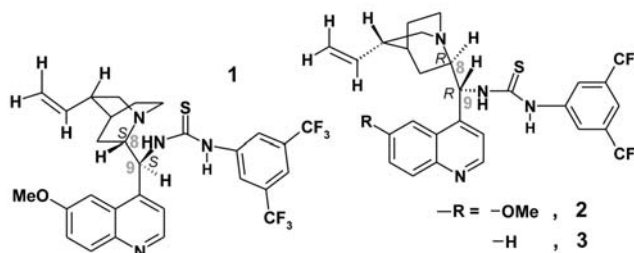
# 9-TIOKARBAMID-EPI-CINKONA ORGANOKATALIZÁTOROK ASSZOCIÁCIÓJÁNAK HATÁSA A MONOMER ÁLLAPOTOK KONFORMÁCIÓS EGYENSÚLYÁRA

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

A közelmúltban alacsony hőmérsékletű NMR-méréseinkkel igazoltuk, hogy a Soós Tibor és munkatársai által előállított bifunkcionális organokatalizátorokból (**1-2**) apoláris, aprotikus közegben (pl. diklórometánban) önasszociáció révén specifikus dimerek képződnek [1, 2].

Egy ismert *epi*-cinkonin származék (**3**) vizsgálata során lehetőségünk nyílt a monomer állapotok szerkezetének meghatározására is a gyengébb asszociációs hajlamnak köszönhetően.

Megállapítottuk, hogy a dimer asszociátummal két monomer konformer áll egyensúlyban. Ez ritka lehetőséget nyújtott az asszociációs folyamat indukálta konformációs átalakulások vizsgálatára [3]. A kémiai cserefolyamatok feltérképezése révén bizonyítottuk, hogy az erős *intramolekuláris* hidrogénkötéssel stabilizált, monomer állapotok egymásba alakulásában váratlan módon jelentős szerepe van a dimer asszociátumnak.



rendszerre jellemző termodinamikai paramétereket ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  és  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ).

Az előadásban bemutatásra kerülő asszociáció indukálta konformációs változás a biológiai rendszerekben sokat tanulmányozott allostérikus hatásokkal és a fehérjék ligandumkötődés okozta konformációs változásaival analóg. Ezen biokatalízisben megismert és elfogadott folyamatok jelentőségére elsőként utaltunk a bifunkcionális organokatalízisben.

$^1\text{H}$ -ROESY mérésekből **3** mindhárom specieszére vonatkozóan térszerkezeti információt gyűjtöttünk. Az  $^1\text{H}$ -NOESY spektrumok térfogati integráljából kiszámítottuk a cserefolyamatokhoz tartozó sebességi együtthatókat, melyek hőmérséklet-függéséből meghatároztuk a

## IRODALOMJEGYZÉK

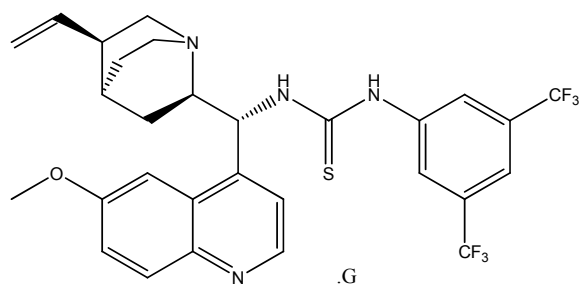
1. Tárkányi G, Király P, Vakulya B, Varga Sz, Soós T  
NMR spektroszkópiás konformáció-analízis és reakciókinetikai vizsgálatok a bifunkcionális organokatalízisben  
Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, (2007) (előadás)
2. Tárkányi G, Király P, Varga Sz, Vakulya B, Soós T  
Edge-to-face CH/ $\pi$  aromatic interaction and molecular self-recognition in *epi*-cinchona-based bifunctional thiourea organocatalysis  
Chemistry A European Journal, 14, 6078-6086 (2008).
3. Király P, Deák A, Soós T, Pálinkás G, Tunyogi T, Varga Sz, Vakulya B, Tárkányi G  
Low temperature NMR spectroscopic investigation of self-assembled systems: differential line broadening effects in NMR of small molecules  
Small Molecules Are Still Hot (SMASH), Chamonix, Franciaország (2009) (poszter)
4. Tárkányi G, Király P, Varga Sz, Vakulya B, Soós T  
The story of an intriguing molecular self-recognition phenomenon in bifunctional organocatalysis  
Magnetic Moments in Central Europe, Otočec, Szlovénia, (2009) (előadás)
5. Király P, Vakulya B, Varga Sz, Soós T, Tárkányi G  
Tiourea alapú bifunkcionális organokatalizátorok konformációs dinamikájának és asszociációs folyamatainak vizsgálata NMR spektroszkópiával  
NMR munkabizottsági ülés, Budapest, Richter Nyrt (2008) (előadás)
6. Király P, Varga Sz, Vakulya B, Soós T, Tárkányi G  
Self-association promoted conformational transition of  
(3*R*,4*S*,8*R*,9*R*)-9-[(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-thiourea](9-deoxy)-*epi*-cinchonine  
Magnetic Resonance in Chemistry, (2009) (elfogadva)

# "CRYSTAL ENGINEERING": EGY ORGANOKATALIZÁTOR ÉS ASSZOCIÁTUMAI

Holczbauer Tamás, Párkányi László, Kudar Veronika, Kardos György, Varga Szilárd, Soós Tibor, Czugler Mátyás

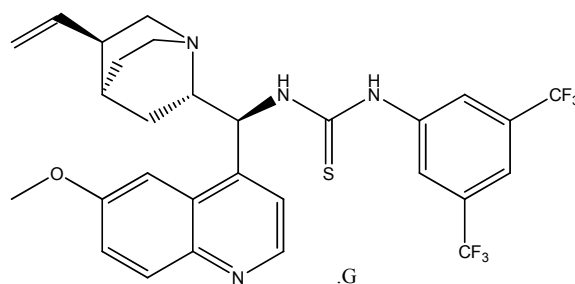
A Soós és munkatársai által előállított 9-*epi*-kinidinkatalizátor (B. Vakulya, Sz. Varga, A. Csámpai, T. Soós, Organic Letters., 2005, 7, 1967-1969) molekula (I) alkohol zárvány – kristályainak szerkezete ismeretlen. A metanollal alkotott (1:1)-asszociátum szerkezetmeghatározása után további kristályos alkoholhomológok előállítását terveztük, melyek segítségével a katalizátor flexibilis szerkezetének és esetleg működésének megértésében is előbbre juthatunk. Az etanol és etilénlikol (1:1)-szerkezetek kristályai izostrukturálisak a  $P2_12_12_1$  tércsoportú metanolzárvánnyal. Az egyik, királis szénatomjában különböző 9-*epi*-kininkatalizátor molekula (II) etanollal történő kristályosítása azonban (2:2)-sztöchiometriájú,  $P1$  tércsoportú kristályokhoz vezetett. E katalizátormolekulák egyik jellemző reakciója az ún. mezociklusos anhidridek sztereoselektív metanolízise (H. S. Rho, S et al., Chemical Communications, 2008, 1208–1210). A kiinduló anyagok kristályos komplexeinek előállításához első modellként vett ftálsavanhidridnél érdekes “átmeneti állapot” után kaptunk kristályokat. Ezek röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata reakciótermékként ftálsavat mutatott, acetonnal való együttkristályosodással. A nagyméretű (2:2:2)-összetételű terner asszociátum (114 nem-H atom) kristályszerkezete további érdekességeket tartogat.

Kinidin (I) molekula



G = 1. etanol (1:1 arány)  
2. ftálsav+aceton (1:1:1 arány)

Kinin (II) molekula



G = etanol (1:1 arány)

Az (I) *epi*-kinidin- és a (II) *epi*-kinin-katalizátorok sémái, a kapott komplexek jelölésével



## DEGREES OF FREEDOM EFFECT ON FRAGMENTATION USING COLLISION INDUCED DISSOCIATION MASS SPECTROMETRY

Antony Memboeuf, Andreas Nasioudis<sup>\*</sup>, Sergio Indelicato, Ferenc Pollreisz,

Ákos Kuki<sup>\*\*</sup>, Sándor Kéki<sup>\*\*</sup>, Oscar Fransiscus van den Brink<sup>\*</sup>,

Károly Vékey, László Drahos

Molecular size has a profound influence on mass spectrometric fragmentation. This makes time-consuming instrument tuning (like optimizing the collision energy) indispensable. Here we present our experimental studies and their evaluation on the relation between fragmentation energetics and molecular size, which makes rational experiment design possible.

We have performed collision energy dependent tandem MS experiments primarily on lithium cationized polyethylene glycols (PEG: HO-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H), and extended these results to other polymers and also peptides. This study was performed using different experimental conditions and also various mass spectrometers such as quadrupole ion trap, triple quadrupole and quadrupole time-of-flight instruments.

The results obtained clearly exhibit a good linear correlation between the mass of the molecular ion and the energy necessary to achieve the same degree of fragmentation. This linear dependence holds under various experimental conditions. Data evaluation showed that the same linear plot can be observed for multiply charged ions as well. Different compound classes (like PEG vs. peptides) show linear size dependence but, the corresponding slopes are significantly different (mainly reflecting differences in activation energies).

We have developed a simple formula to estimate optimal collision energies for various compound classes. The most important practical aspects of these findings is that optimal CID conditions can be established with no or minimal instrument tuning; and the instrument does not need to be re-tuned for each compound. This has enormous importance for automating mass spectrometric experiments for high throughput studies. We are also evaluating the theoretical aspects of the results; which may be important for reaction kinetics and for physico-chemical studies.

This work is a part of the Marie Curie POLY-MS project granted by European Community under the contract number MEST-CT-2005-021029.

<sup>\*</sup> Department of Analytics and Physics, AkzoNobel RD&I, Arnhem, The Netherlands

<sup>\*\*</sup> Department of Applied Chemistry, University of Debrecen, Debrecen, Hungary





# MEMBRÁN VEZIKULUM FEHÉRJÉK TÖMEGSPEKTROMETRIÁS VIZSGÁLATA

Turiák Lilla, Ozohanics Oliver, Misják Petra\*, Buzás Edit\*, Vékey Károly

A membrán vezikulumok fiziológias körülmények között vagy a sejtek apoptózisa során keletkeznek különböző sejtekből. Fontos szerepet játszanak az immunválasz szabályozásában, s nemrégiben fedezték fel, hogy részt vesznek a sejtek közötti kommunikációban is. Tulajdonságaikról, a sejtek közötti kommunikációban játszott szerepükről többet tudhatnánk, ha összetételük ismert lenne.

A szakirodalomban számos, különböző sejtek által termelt mikrovezikulum fehérjéit azonosították már tömegspektrometria segítségével. Célunk a T-sejtekből származó mikrovezikulumok fehérjéinek megismerése volt; az előadás ennek első lépéseit ismerteti. A Jurkat T-sejt által termelt membrán vezikulumok fehérjeösszetételét, nano-folyadék-kromatográfiát követően, tömegspektrometriás módszerrel vizsgáltuk. A vezikulumokból a fehérjék kinyerésére vonatkozóan módszert fejlesztettünk ki. A membrán-vezikulumok izolálása ultracentrifugálással történt. A mintaelőkészítés során két módszert hasonlítottunk össze. A membrán-vezikulum frakciót öt vagy hét fagyasztási ciklusnak és/vagy felületaktív anyag hatásának tettük ki. Ezt követően a mintákat tripszinnel emésztettük. Egy másik módszer a minták közvetlen SDS poliakrilamid gélelektroforézisét követő, gélben történő emésztése volt.

Eredményeink igazolták, hogy a mintaelőkészítés kritikus lépés. Az oldatban végzett emésztés előtt különböző módon próbáltuk a vezikulumok membránját felnyitni és a fehérjéket kinyerni a vezikulumokból. A felületaktív anyagok elnyomták a jelet a tömegspektrumban a tisztítás és a sómentesítés ellenére. A vezikulumok csak a fagyasztva szárításos ciklusok esetén nyíltak ki és fehérjék is csak ezekben az esetekben voltak detektálhatóak.

\*Simmelweis Egyetem, Genetikai, Sejt- és Immunbiológiai Intézet



## **GLIKOPEPTIDEK, ZSÍRSAVAK ÉS A KÓROS ELHÍZÁS - HOGYAN SEGÍT AZ ELMÉLET A GYAKORLATBAN?**

Ozohanics Olivér, Pollreisz Ferenc, Kiss András, Krenyác Judit, Budai Livia, Telekes András\*, Héberger Károly, Vékey Károly, [Drahos László](#)

A kóros elhízás korunk egyik népbetegsége. A népesség mintegy egyötödét sújtja, amely a kb. 40 százaléknyi túlsúlyos csoporttal együtt a hazai lakosság több mint felét érinti.

Az elmúlt években létrehozott konzorcium célja, hogy a napjainkban új, rendszer-szemléletű biológiai megközelítés módszereit - genomika, proteomika, metabolomika és bioinformatika – felhasználva, a gyógyszerfejlesztést megalapozó új molekuláris célpontokat határozzunk meg. Ennek vizsgálatában a tömegspektrometriának kulcsfontosságú szerepe van. Munkánk során vizsgáljuk a kórosan elhízott betegek, valamint az egészséges kontroll személyek vérmintáiból a zsírsav, fehérje és glikozilációs mintázatban bekövetkező változásokat. A klinikai és molekuláris adatok komplex bioinformatikai feldolgozásával azonosítjuk a kóros elhízásra jellemző biomarkereket és az új molekuláris célpontokat.

Az előadás összefoglalja az eddig elért eredményeket: a kórosan elhízott és a kontroll egyének zsírsaveloslása szignifikánsan eltérő, statisztikai módszerek segítségével azonosíthatók azok a zsírsavak (pl. C18:2, C16), amelyek a legnagyobb eltérést mutatják. Ezek molekuláris biológiai szempontból történő értékelése folyamatban van. Az előadás rávilágít arra is, hogy a látszólag „haszontalan” elméleti kutatások hogyan segítenek egy kifejezetten gyakorlati probléma megoldásában. A glikopeptidek ütközési-energiafüggő tandem tömegspektrumának vizsgálata lehetővé teszi egy olyan módszer kidolgozását, amely torzítatlan glikozilációs mintázat meghatározását biztosítja. Az energiafüggő spektrumok részletes vizsgálata elősegíti a fragmentációs folyamatok megértését, aminek az alapján egy új algoritmust és számítógépes programot fejlesztettünk ki (GlycoMiner, <http://www.chemres.hu/ms/glycominer>). Ezt a szoftvert a projektben a glikopeptidek azonosítására használjuk fel.

\* Bajcsy-Zsilinszky Kórház, Budapest

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Krenyác J, Drahos L, Vékey K  
Collision energy and cone voltage optimisation for glycopeptide analysis  
European Journal of Mass Spectrometry, 15, 361-365 (2009)
2. Ozohanics O, Krenyác J, Ludányi K, Pollreisz F, Vékey K, Drahos L  
GlycoMiner: a new software tool to elucidate glycopeptide composition  
Rapid Communications on Mass Spectrometry, 20, 3245-3254, (2008)
3. Budai L, Pollreisz F, Ozohanics O, Ludányi K, Drahos L, Vékey K  
Analysis of complex oligosaccharides using graphitized carbon liquid chromatography/mass spectrometry  
European Journal of Mass Spectrometry, 14, 419-422 (2008)
4. Imre T, Kremmer T, Héberger K, Molnár-Szöllősi É, Ludányi K, Pócsfalvi G, Malorni A, Drahos L, Vékey K  
Mass spectrometric and linear discriminant analysis of N-glycans of human serum alpha-1-acid glycoprotein in cancer patients and healthy individuals  
Journal of Proteomics, 71, 186-197 (2008)

## A KECSKERÁK-TRIPSZIN VARIÁNSAINAK VIZSGÁLATA TÖMEGSPEKTROMETRIÁVAL

Ozohanics Olivér, Pollreisz Ferenc, Patthy András\*, Gráf László\*, Vékey Károly

A tripszin majdnem minden élőlényben jelen lévő proteáz. Rákokban (*Crustacea sp.*) csak egy szekvenciavariánst azonosítottak. Ennek aminosav szekvenciája 41%-ban homológ a szarvasmarha tripszin szekvenciájával. A kecskerák (*Astacus leptodactylus*)-tripszinről kimutatták, hogy jobban ellenáll proteolízisnek, denaturálásnak és a tripszin inhibitorok hatásának is mint a szarvasmarha tripszin (Fodor et al., J. Mol. Biol., 2005), ezért biotechnológiai alkalmazása ígéretesnek mutatkozik.

Munkánk során részletesen tanulmányoztuk a természetes kecskerák-tripszin kémiai tulajdonságait. Kromatográfia, gél-elektroforézis és tömegspektrometria alkalmazásával megállapítottuk, hogy a kecskerák-tripszinnek számos, korábban nem ismert izoformája létezik. Tömegspektrometriás vizsgálatainkkal ezek szerkezetét és biokémiai tulajdonságait vizsgáltuk. Ennek érdekében egy új, on-line mintaelőkészítési módszert dolgoztunk ki, mivel a szokásos tisztítási eljárások nem vezettek megfelelő eredményre. Kidolgoztunk egy tömegspektrometriás módszert is (az igen kis mennyiségben és keverékként rendelkezésre álló) tripszin izomorfok és az inhibitor kötődésének vizsgálatára.

Vizsgálataink során összesen 15 különböző tripszin izoformát azonosítottunk. Ezek részben a tripszinben jelenlévő két metionin oxidációs termékei, részben szekvenciavariánsok. Glikozilációt és foszforilációt nem figyeltünk meg. Megállapítottuk, hogy a kecskerák-tripszin jobban ellenáll a hőterhelésnek (és más fehérjedenaturálódást eredményező hatásoknak) mint a szarvasmarha tripszin. A kecskerák tripszin – szarvasmarha tripszin inhibitor komplex más fehérje-komplexekhez képest különösen nagy stabilitást mutat.

\* Chemical Research Center – Eötvös Loránd University Biotechnology Research Group, Budapest



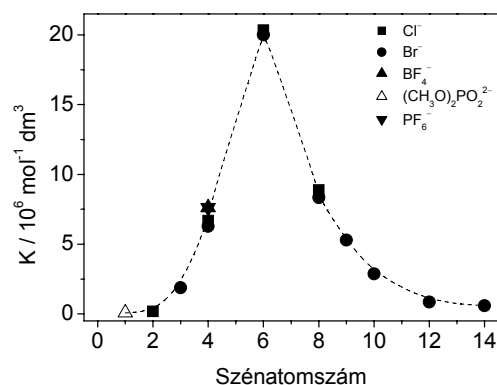
# IONFOLYADÉKOK SZUPRAMOLEKULÁRIS KOMPLEKKÉPZŐDÉSE MAKROCIKLUSOS VEGYÜLETEKKEL

Miskolczi Zsombor, Megyesi Mónika, Biczók László, Jablonkai István

A levegőn stabil és nedvességre nem érzékeny imidazolium só típusú ionfolyadékok felfedezése lehetőséget teremtett új, környezetbarát ipari eljárások tervezésére. Az ionfolyadékok nagy előnye az addig használt oldószerekkel szemben, hogy nem párolognak, nem éghetőek, még 300-400 °C körüli hőmérsékleten is használhatók.

Ionfolyadék–makrociklikus vegyületelek felhasználhatók extrakciós és kromatográfiai módszerek hatékonyságának és szelektivitásának növelésére. Az ionfolyadékokban a diffúziókontrollált reakciók kinetikája kukurbit[7]urillal (CB7) szabályozható, mivel már kis mennyiségű makrociklus jelentősen megváltoztatja az ionfolyadékok viszkozitását. Széles körű felhasználásának ellenére az irodalomban nem találtunk szisztematikus vizsgálatot az ionfolyadék–makrociklus komplexképződés egyensúlyi állandójára vonatkozóan. Nem ismertek olyan általános törvényszerűségek sem, amelyekkel megbecsülhető lenne a makromolekula stabilitása.

Munkánk fő célja, hogy feltárjuk az 1-alkil-3-metilimidazolium ionfolyadék szerkezetének és a makrociklus sajátosságainak hatását a kialakuló szupramolekula stabilitására. Kompetitív fluoreszcenciás módszert dolgoztunk ki a beékelődési komplexképződés egyensúlyi állandójának meghatározására. Megállapítottuk, hogy a kötődés erőssége az ionfolyadék alkilláncának hosszával maximumgörbe szerint változik, de nem függ az aniontól. A kukurbit[7]urilnál kevésbé merev 4, illetve 6 fenol egységből álló 4-szulfonátokalixarének (SCX<sub>n</sub>) és a különböző szerkezetű ionfolyadékok kölcsönhatása teljesen eltérő viselkedést mutat. Az alifás szénlánc hossz növekedésével az ionfolyadék komplexképző hajlama csökken SCX<sub>4</sub>-el, míg SCX<sub>6</sub>-tal növekszik.



Az 1-alkil-3-metilimidazolium: CB7 komplexképződésének egyensúlyi állandója az ionfolyadék alkillánc hosszúságának függvényében



## IRODALOMJEGYZÉK

1. Miskolczy Zs, Biczók L, Megyesi M, Jablonkai I  
Inclusion complex formation of ionic liquids and other cationic organic compounds with cucurbit[7]uril studied by 4',6-diamidino-2-phenylindole fluorescent probe  
Journal of Physical Chemistry B, 113, 1645-1651 (2009)
2. Miskolczy Zs, Biczók L  
Inclusion complex formation of ionic liquids with 4-sulfonatocalixarenes studied by competitive binding of berberine alkaloid fluorescent probe  
Chemical Physics Letters, 477, 80-84 (2009)

**ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI  
SZEKCIÓ**



# ÁLTALÁNOS MŰSZAKI POLIMEREK PLAZMAIMMERZIÓS IONIMPLANTÁCIÓJA

Kereszturi Klára, Tóth András, Mohai Miklós, Bertóti Imre

Kísérleteink során olyan általános műszaki polimerek felületét módosítottuk nitrogén plazmaimmerziós ionimplantációval (N/PIII), mint poli(tetrafluor-etilén) (PTFE), poliamid (PA) és polikarbonát (PC).

A cél az volt, hogy megvizsgáljuk a fő kezelési paraméterek (gyorsítófeszültség, felületegységre eső iondózis és dózisteljesítmény) hatását a felület egyes tulajdonságainak (kémiai összetétel, kötésszerkezet, keménység, rugalmas modulus, érdesség, kopásállóság, nedvesedés és felületi ellenállás) változására. Ennek érdekében kísérlettervezéses módszert alkalmaztunk. A kezelések fő paramétereit részfaktoros kísérleti terv alapján szisztematikusan változtattuk.

Az N/PIII kezelések hatására a felületi rétegben végbemenő kémiai összetételi és kötésszerkezeti változásokat röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS, ESCA) módszerrel jellemeztük. Szúrókeménységméréssel vizsgáltuk a felületi réteg nanomechanikai tulajdonságait (keménység és rugalmas modulus). A felületi átlagérdesség, valamint a kopásállóság vizsgálatára rendre topográfiai és koptatási tesztek alkalmaztunk. A polimerfelület energetikájának meghatározására statikus ülőcsepp-módszeres nedvesedési peremszögméréseket végeztünk. Megvizsgáltuk az implantáció hatására bekövetkező felületi ellenállásváltozást is.

A N/PIII kezelések hatására a polimerek felületi rétegének kémiai, energetikai és tribológiai tulajdonságai, valamint felületi ellenállása jelentősen megváltozott. PTFE esetében a felület fluortartalma drasztikusan lecsökkent. A felület átlagérdessége nagymértékben megnőtt, ami a polimer hidrofób jellegének erősödéséhez vezetett. A megnőtt érdességnek köszönhetően romlott a kopásállóság. A felületi ellenállás nagyságrendekkel csökkent.

PA és PC esetében a nitrogén nagymértékű beépülését, valamint a felület széntartalmának jelentős mértékű csökkenését figyeltük meg. A megnövekedett heteroatom-tartalomnak köszönhetően a felület jóval hidrofilebb lett. Ezen polimerek abrázációs környezettel szembeni kopásállósága a kezelések hatására nagymértékben javult. A kikoptatott térfogat és a keménység/rugalmas modulus arány között összefüggést tapasztaltunk. A polimerek felületi ellenállása a PTFE-hez hasonlóan nagyságrendekkel csökkent.

A kutatás eredményeként a vizsgált rendszerekben „módosítási paraméter – szerkezet – tulajdonság” típusú összefüggéseket állapítottunk meg.

## **Köszönetnyilvánítás**

Az előadásban bemutatott eredményeket az OTKA és az NKTH (K-67741 projekt) támogatásával értük el.



## KETTŐSRÉTEG-KAPACITÁSMÉRÉSEK VIZES OLDATOKBAN, A PLATINACSOPORT FÉMEIN

Pajkossy Tamás, Dieter M. Kolb\*

A fém - vizes elektrolitoldat határfelületen kialakuló elektromos kettősréteget a fémen lévő többlet-elektronok (vagy hiányuk) és az oldatbeli ionok alkotják. Az ionok a fémhez kémiai és/vagy elektrosztatikus kölcsönhatásokkal kötődnek. Míg az első esetben az ionok közvetlenül érintkeznek a fémmel, az utóbbiban egy-két vízmolekulányi, „hidrátburoknyi” távolságban vannak a fémfelülettől. A kettősréteg ilyen képe a hatvanas évekre alakult ki; elsősorban higanyon végzett elektrokémiai mérések alapján.

A nyolcvanas évektől ez a kép számos részletében pontosabbá vált, főleg a modern felületvizsgáló módszerekkel egykristályos fémfelületeken végzett *in situ* méréseknek köszönhetően. Kiderült továbbá, hogy Hg és Au kivételével az összes fémen, a kettősréteg ionjainak túlnyomó része nem elektrosztatikus, hanem kémiai kölcsönhatással (adszorpció útján) kötődik a felülethez. Ennek következtében a modern problémák tárgyalásához a régi, Hg-elektrokémiához kötődő elméletek nem, vagy csak korlátozottan alkalmazhatók. Általában ugyanis nincs (vagy alig van) olyan elektródpotenciál-tartomány, ahol a fémfelület „tisztá” lenne, azaz a fémfelület gyakorlatilag mindenkor adszorbeált ionréteggel van fedve. Az utóbbi évtizedben pontosan az ilyen szituációk jellemzésére végeztünk különböző „klasszikus elektrokémiai” (voltammetriás és impedancia-spektroszkópiái) méréseket a platinacsoport fémek egykristályain (Pt(111), Pt(100), Ir(100), Ir(111), Ir(210), Rh(111)) vizes oldatokban. Az előadás tárgya egy érdekes mérési észlelet: az ún. kettősréteg-tartományban – ahol első ránézésre semmilyen folyamat nem zajlik – impedanciamérésekkel kimérhető, hogy az anionok a felülethez közeli és távolabbi helyzetük között milyen sebességgel cserélődnek ki.

\*Ulmi Egyetem, Elektrokémiai Intézet (Németország)

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Pajkossy T, Kolb DM  
Double layer capacitance of the platinum group metals in the double layer region  
Electrochemistry Communications, 9, 1171-1174 (2007)
2. Pajkossy T, Kolb DM  
Anion-adsorption related frequency-dependent double layer capacitance of the platinum group metals in the double layer region  
Electrochimica Acta, 53, 7403-7409 (2008)
3. Pajkossy T, Kolb DM  
The interfacial capacitance of Rh(111) in HCl solutions  
Electrochimica Acta, 54, 3594–3599 (2009)

# A 2,3-PENTÁNDION REAKCIÓKINETIKAI ÉS FOTOKÉMIAI VIZSGÁLATA SZMOG-KAMRA KÍSÉRLETEKKEL ÉS DIREKT MÓDSZEREK ALKALMAZÁSÁVAL

Szabó Emese

A troposzféra kémiája bonyolult kémiai és fotokémiai folyamatok összessége. A légkörkémiail kutatásokban e folyamatok vizsgálatának általánosan alkalmazott módszerei a következők:

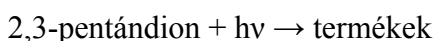
- direkt fotokémiai és reakciókinetikai vizsgálatok (pl. lézer fotolízissel),
- szmog-kamra (smog-chamber) kísérletek.

Kutatásaimban mindkét módszert alkalmaztam a 2,3-pentándion (PD) OH-gyökkel való reakciójának és fotobomlásának vizsgálatakor.

A 2,3-pentándion a légkörben található karbonilmolekulák sorába tartozik, amelyek fontosak, általában a troposzféra, és különösen a városi szmogos levegő, ózontartalmának létrehozásában. Az OH-gyökkel végbemenő reakció, illetve a fotolízis jelenti a molekula légköri lebomlásának iniciálási lépését.

A szmog-kamra kísérleteket részben Franciaországban (Ecole des Mines de Douai), részben idehaza végeztem. A francia berendezés egy 200 literes, teflonfóliából készült fotoreaktor, amit kis nyomású fénycsővel világítottunk meg ( $\lambda = 360$  nm). A Kutatóközpontban használt fotoreaktor egy 20 literes pyrex lombik volt, amit xenonlámpa szűrt fényével ( $\lambda = 360$  nm) sugároztuk be.

A következő reakciókinetikai és fotokémiai folyamatokat vizsgáltam:



A szmog-kamra kísérletekben az OH-gyököt  $\text{CH}_3\text{ONO}$  fotooxidációjával állítottam elő a rendszerhez adott NO jelenlétében. A direkt gyorsáramlásos méréseknél (DF) az OH-gyök forrásául a  $[\text{H} + \text{NO}_2]$ -reakció szolgált. Ez utóbbi kísérletekben abszolút sebességi együtthatót, míg a szmog-kamra vizsgálatok során sebességi együttható viszonyokat határoztam meg. A referens reakció az  $[\text{OH} + \text{etanol}] \rightarrow \text{termékek}$  ismert sebességi együtthatóval végbemenő reakció volt.

A következő reakciókinetikai eredményeket kaptam ( $T = 298$  K):

- DF vizsgálatok:  $k_1 = (2,25 \pm 0,12) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,
- $k_1 / k_3 = 0,3112$ , ebből  $k_1 = (1,01 \pm 0,15) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



A fotobomlás kvantumhatásfokát impulzuszóler fotolízissel vizsgáltam ( $\lambda = 351 \text{ nm}$ ), gázkromatográfiás elemzéssel mérve a PD fogyását. Ehhez ismerni kell a PD abszorpciós keresztmetszetét, amit külön spektrofotometriás mérésekkel határoztam meg. A fotobomlási kvantumhatásfok értéke  $\Phi = 0,12 \pm 0,02$  ( $T = 298 \text{ K}$ ).

A kapott fotokémiai és reakciókinetikai adatok az első meghatározási eredmények a szakirodalomban. Láthatóan a kétféle módszerrel kapott reakciókinetikai értékek jelentősen eltérnek egymástól, a probléma feltárására további vizsgálatokat végzünk.

A PD elnyelése a közeli UV és látható fény tartományában jelentős. Figyelembe véve a jelentős fotobomlási kvantumhatásfokot is, megállapíthatjuk, hogy a PD a légkörben elsősorban fotokémiai úton bomlik le, az OH-gyökkel történő reakciója csak kisebb jelentőségű.

# A TERMÉSZETES SZÁLAK SZILÁRDSÁGÁNAK HATÁSA KOMPOZITOK DEFORMÁCIÓS FOLYAMATAIRA

Renner Károly, Móczó János, Pukánszky Béla\*

A természetes eredetű töltőanyagot tartalmazó kompozitok készítése és felhasználása rohamosan növekedett az elmúlt évtizedben, mind az ipar, mind a kutatás területén nagy az érdeklődés az új felhasználási lehetőségek iránt. Ezáltal a természetes anyagok napjaink egyik legtöbbet vizsgált kompozit töltőanyagává váltak.

A természetes szálat tartalmazó kompozitokat főként szerkezeti anyagként alkalmazzák, így a kutatás legtöbbször a kompozitok szilárdságát, illetve egyéb mechanikai tulajdonságait vizsgálja. Kevés figyelmet fordítanak viszont a töltőanyag–mátrix határfelületi kölcsönhatásokra és a terhelés hatására lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatokra, noha ezek határozzák meg a kompozit makroszkopikus tulajdonságait.

A határfelületi kölcsönhatás kritikus a kompozit tulajdonságai szempontjából, a kapcsolóanyagot nem tartalmazó polipropilén/faliszt kompozitokban a határfelületi elválás lesz a domináló deformációs mechanizmus. Erős határfelületi kölcsönhatás és viszonylag nagy szemcsék esetén a töltőanyagként alkalmazott faliszt szemcséinek törése lesz a meghatározó folyamat [1]. Különböző szemcseméretű faliszt töltőanyagot tartalmazó kompozitok vizsgálata bebizonyította, hogy a szilárdság további növelése a természetes töltőanyag szemcséi alaki tényezőjének, méretének és belső szilárdságának optimalizálásával lehetséges [2].

Munkánk során különböző polimer mátrixú (PP, PVC, PLA), természetes szál erősítésű rendszerek deformációs folyamatait vizsgáltuk. A domináló mikromechanikai deformációs mechanizmus változik mind a természetes szál, mind a mátrix tulajdonságainak változásával. Akusztikus emissziós és mechanikai vizsgálatok segítségével meghatároztuk az alkalmazott természetes töltőanyagok belső szilárdságát és megpróbáltunk összefüggést felállítani a különböző mátrixú kompozitok szilárdsága és a domináló deformációs mechanizmusok között.

\*BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium és MTA KK AKI, Alkalmazott Polimer Fizika-Kémiai Osztály

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Dányádi L, Renner K, Móczó J, Pukánszky B  
Wood flour filled polypropylene composites: interfacial adhesion and micromechanical deformations  
Polymer Engineering and Science, 47, 1246-1255 (2007)
2. Renner K, Móczó J, Pukánszky B  
Deformation and failure of PP composites reinforced with lignocellulosic fibers: Effect of inherent strength of the particles  
Composites Science and Technology, 69,1653-1659 (2009)

# POLIURETÁN ELASZTOMEREK TÖBBSZINTŰ FÁZISSZERKEZETÉNEK RÉSZLETES JELLEMZÉSE

Molnár Kinga<sup>\*</sup>, Bagdi Kristóf<sup>\*</sup>, Pukánszky Béla<sup>\*§</sup>, Mihály Judith, Wacha András,  
Bóta Attila, Péter Schön<sup>\*\*</sup>, Julius G. Vancso<sup>\*\*</sup>

A Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumában és az Anyag- és Környezetkémiai Intézetben 2003 óta folynak poliuretán elasztomerrel kapcsolatos kutatások. Ezen vizsgálatok során megállapítottuk, hogy az anyagok termikus, mechanikai és egyéb tulajdonságait a kémiai szerkezettől függő heterogén szerkezet határozza meg.

A poliuretán elasztomerek molekulái egymással nem vagy kevéssé elegyedő blokkokból állnak. A blokkok közötti kölcsönhatások erőssége és mennyisége határozza meg, hogy az adott anyag az adott körülmények között homogén szerkezetű lesz, vagy az egymással nem elegyedő domének különálló kemény és lágy fázisokat hoznak létre. A lágy szegmens polimer-diolból, a kemény szegmens diizocianátból és lánchosszabbítóból áll [1]. A poliuretán elasztomerekben a fázisok nem elegyednek szét tökéletesen, hiszen a szegmenseket kovalens kötés kapcsolja össze. Ezeknek az anyagoknak a blokk-kopolimerekhez hasonlóan két üvegesedési átmenetük van, amelyek közül az alsó (jellemzően 0 °C alatti) átmenet a lágy szegmensben gazdag fázishoz tartozik, míg a magasabb (általában szobahőmérséklet feletti) hőmérsékletű a kemény szegmenshez köthető [2]. A kialakuló fázisszerkezet igen bonyolult, több mérettartományban is rendezettség állapítható meg benne. Ezt a rendezettséget az izocianát-hidroxil funkciós-csoport arányának (NCO/OH) változtatásával módosítani lehet. Célunk a kialakuló többszintű fázisszerkezet részletes jellemzése volt különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel (FTIR-Imaging, transzparencia, AFM, SAXS, WAXS).

Ezen vizsgálati módszerek alkalmazásával igen eltérő mérettartományba eső szerkezeti egységekről kaphatunk információt. Az FTIR-Imaging eljárással olyan képet vehetünk fel, melyen minden egyes pont egy transzmissziós infravörös spektrumnak felel meg. Egy jellemző sávot kiválasztva meghatározható, melyek a kemény szegmensben dús területek. A módszerrel a minta 300 µm-es területét vizsgálhatjuk, a felbontás 5,5 µm, azaz egy képpont 5,5 µm-nek felel meg. Az általunk alkalmazott atomerő-mikroszkóp széles körben elfogadott,

---

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

\*§ BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium és MTA KK AKI, Alkalmazott Polimer Fizika-Kémiai Osztály

\*\* Department of Materials Science and Technology of Polymers, University of Twente

rutinszerűen használt anyagvizsgálati módszer, ami nagyban elősegíti a szerkezet feltérképezését a mikrométeres tartományban. Segítségével a poliuretán eltérő polaritású doménjei kimutathatók. A transzparencia mérés során néhány száz nanométer nagyságú szerkezeti egységek vizsgálhatók. A SAXS és WAXS mérések során nanométeres rendezettséget állapítottunk meg a mintákban.

Az alkalmazott módszerek segítségével három különböző (NCO/OH)-arányú poliuretán elasztomer szerkezetét vizsgáltuk meg. Meghatároztuk, hogy a funkciós csoportok aránya hogyan befolyásolja a mikroszerkezetet. Ezen ismeretek nagyban hozzájárulnak a szerkezet és tulajdonságok közötti kapcsolatok megértéséhez.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Pukánszky B Jr, Bagdi K, Tóvölgyi Zs, Varga J, Botz L, Hudak S, Dóczy T, Pukánszky B  
Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers: Effect of specific interactions on structure and properties  
European Polymer Journal, 44, 8, 2431-2438 (2008)
2. Bagdi K, Molnár K, Pukánszky B  
Thermal analysis of the structure of segmented polyurethane elastomers; relation to mechanical properties  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (nyomdában)

# ELŐKEZELÉSEK HATÁSA BIOMASSZA ANYAGOK ÖSSZETÉTELÉRE ÉS TERMIKUS TULAJDONSÁGAIRA

Pekkerné Jakab Emma, Sebestyén Zoltán, May Zoltán, Várhegyi Gábor, Sipos Bálint\*

Réczey Istvánné\*

A növényi anyagok energetikai célú alkalmazása termokémiai és biokémiai eljárások segítségével valósítható meg. Napjainkban kiemelt kutatás-fejlesztési iránynak tekinthető a lignocellulóz alapú ún. második generációs *bioetanol* gyártás. A növényi biomassza biológiai lebontását megnehezíti, hogy a biomasszát alkotó három fő biopolimer (cellulóz, hemicellulóz és lignin) között kémiai kötések vannak. A biopolimerek közti kötések fellazítására és a lignintartalom csökkentésére különböző előkezeléseket alkalmaznak. Az előkezelés történhet fizikai roncsolással, gőzrobbantással, savas, lúgos vagy enzimes hidrolízissel.

Munkánk során lúgos mosással előkezelt kendermintákat, valamint gőzrobbantással kezelt különböző biomassza anyagokat vizsgáltunk termikus módszerekkel azzal a céllal, hogy a minták összetételében és termikus stabilitásában bekövetkezett változásokat kiderítsük. A biomassza anyagok összetételének vizsgálata a hagyományos szerkezetvizsgálati módszerekkel hosszadalmas és nehézkes, mert nem oldódnak fel, azonkívül a polimerek szétválasztására sincsenek teljesen megbízható módszerek. Ezzel szemben a termikus módszerek alkalmasak a minták összetételének és termikus tulajdonságainak vizsgálatára a komponensek szétválasztása nélkül. A minták hőstabilitását és a bomlástermékek képződésének sebességét termogravimetria-tömegspektrometria segítségével tanulmányoztuk inert atmoszférában. Az illó termékek részletes analizésére (pirólízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria)-módszert alkalmaztunk.

Megállapítottuk, hogy a kender lúgos mosása kettős hatást eredményez: részben kémiai változást okoz a lignin és a hemicellulóz funkciós csoportjaiban, másrészt megváltoztatja a szerves ionok mennyiségét a kenderben, amely nagymértékben befolyásolja a hőbomlás mechanizmusát. A gőzrobbantás a rostok szétroncsolása mellett szintén megváltoztatja a lignocellulózok kémiai összetételét. Elsősorban a lignin funkciós csoportjainak mennyisége változik meg a kezelés hatására. A lecsökkent ásványianyagtartalom főleg a cellulóz hőbomlási mechanizmusát változtatja meg. Főkomponens-analízis segítségével összefüggéseket találtunk a minták összetétele, a hőbomlási paraméterek, az előkezelési módszerek, valamint a maradék szerves anyag tartalom között.

\*BME, Alkalmazott Biotechnológiai és Élelmiszertudományi Osztály

## IRODALOMJEGYZÉK

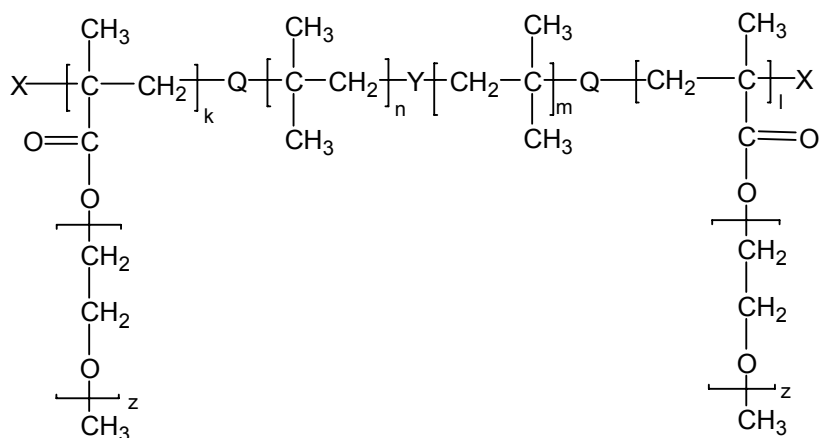
1. Oudía A, Mészáros E, Simões R, Queiroz J, Jakab E  
Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of Eucalyptus globulus kraft pulp  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78 : 233-242 (2007)
2. Mészáros E, Jakab E, Várhegyi G, Tóvári P  
Thermogravimetry/Mass Spectrometry Analysis of Energy Crops  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 88 (2) : 477-482 (2007)
3. Gómez CJ, Mészáros E, Jakab E, Velo E, Puigjaner L  
Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 80 : 416-426 (2007)
4. Mészáros E, Jakab E, Gáspár M, Réczey K, Várhegyi  
Thermal behavior of corn fibers and corn fiber gums prepared in fiber processing to ethanol  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85 (1-2): 11-18 (2009)
5. Oudía A, Mészáros E, Simões R, Queiroz J, Jakab E, Queiroz J, Ragauskas A, Novák L  
Analytical pyrolysis study of biodelignification of cloned Eucalyptus globulus, Pinus pinaster Aiton kraft pulp and residual lignins  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85 (1-2): 19-29 (2009)
6. Jakab E, Mészáros E, Borsa J  
Effect of Slight Chemical Modification on the Pyrolysis Behavior of Cellulose Fibers  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, DOI: 10.1016/j.jaap.2009.10.012.

# POLIIZOBUTILÉN-POLI(POLI(ETILÉN-OXID)-METAKRILÁT) BLOKK-KOPOLIMEREK, MINT POTENCIÁLISAN ÚJ BIOANYAGOK SZINTÉZISE

Szabó Ákos, Iván Béla

Napjainkban a gyógyászatban egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert a különböző testbarát (biokompatibilis) szintetikus polimerek. Ezek közül is nagy fejlődési lehetőséget rejtenek magukban az úgynevezett intelligens viselkedést mutató anyagok, amelyek többek között forradalmasíthatják a gyógyászatot a szabályozott hatóanyag-leadás megvalósításával. Természetesen a biokompatibilitás kulcsfontosságú ezen anyagok esetében. A poliizobutilén és a poli(etilén-oxid) két olyan polimer, amelyek régóta használatosak a gyógyászatban, s testbeli használatuk ellen eddig nem merült fel kifogás. Munkánk során olyan, ezen a két polimeren alapuló makromolekuláris rendszerek előállítását céloztuk meg, amelyek felhasználható intelligens viselkedést mutatnak.

Ilyen szerkezetű polimerek lehetnek a poliizobutilén (PIB) és poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát) (P(PEO-MA) láncszegmensekből felépülő ABA blokk-kopolimerek (P(PEO-MA)-*b*-PIB-*b*-P(PEO-MA)) (lásd az ábrát), illetve a térhálósításukkal keletkező amfifil kotérhálók. Az „amfifil” jelző arra utal, hogy ezek az anyagok mind poláris, mind apoláris közegben duzzadnak, illetve mindkét típusú anyagfajttával képesek kölcsönhatásba lépni. Az intelligens viselkedést onnan várhatjuk, hogy a poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát) homopolimer – amely a kotérháló poláris szegmensét alkotja – intelligens viselkedést mutat. Vizes közegben ugyanis alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel (LCST) bír, azaz egy bizonyos hőmérséklet fölött az addig vízben oldódó anyag vízben nem oldódóvá válik.



A poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát)-*b*-poliizobutilén-*b*- poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát) ((P(PEO-MA)-*b*-PIB-*b*-P(PEO-MA)) szerkezete



A szintézis első lépése jól definiált, azaz szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkező, két funkciós láncvéget tartalmazó (telekelikus) poliizobutilén kváziélő karbokationos polimerizációval történő előállítás volt. Ezt követte a láncvégek kvantitatív módosítása, ami után egy kétágú, 2-brómizobutirát láncvégű, kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációs (ATRP) reakciókban makroiniciátorként működő polimert kaptunk. Ezzel megfelelő körülmények között elvégezve a poli(etilén-oxid)-metakrilát ATRP-jét, állítottuk elő a tervezett szerkezetű blokk-kopolimert.

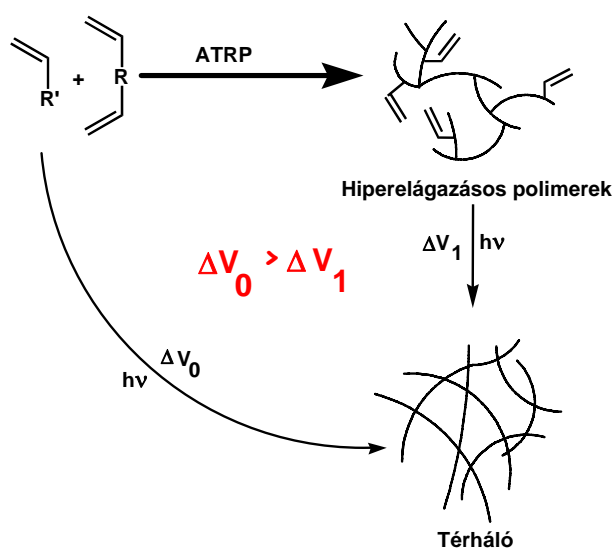
Az élő polimerizáció sajátosságai miatt a blokk-kopolimer láncvégei is alkalmasak további polimerizáció iniciálására. Ezt kihasználva, bifunkciós monomer gyökös polimerizációját végeztük el a blokk-kopolimerrel mint makroiniciátorral. Ekkor térhálós anyagot (gélt) kaptunk, ami valóban mutatta az amfifil kotérhálók sajátosságait, vagyis poláris és apoláris oldószerben (víz, illetve hexán) is duzzadt.

Tudomásunk szerint ilyen felépítésű, azaz poliizobutilénből és poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát)ból felépülő, vagyis két biokompatibilis polimerláncot tartalmazó blokk-kopolimert és kotérhálót mi állítottunk elő először, amihez két különböző mechanizmussal zajló kváziélő polimerizációs eljárás, azaz a karbokationos és az atomátadásos gyökös polimerizáció kombinálásának a megvalósítására volt szükség.

# HIPERELÁGAZÁSOS POLI(METIL-METAKRILÁT) ELŐÁLLÍTÁSA FOGTÖMŐ ANYAGKÉNT ALKALMAZOTT MONOMEREKBŐL

Soltész Amália, Szesztay Andrásné, Iván Béla

A polimer alapú fogtömő kompozitok megjelenése óta jelentős problémát okoz a fogtömés elkészítése közben fellépő polimerizációs zsugorodás. A jelenlegi gyakorlatban bifunkciós monomerek és metil-metakrilát elegyét viszik fel a fog felszínére, majd fotopolimerizációval állítanak elő belőle térhálós polimert, miközben kontrakció lép fel. A fogtömő anyagok fejlesztésével ezt mintegy 2-4 %-ra sikerült redukálni. Kutatásaink ennek a problémának a megoldására irányulnak.



Metil-metakrilát és különböző, fogtömő anyagként alkalmazott, elágazást eredményező bifunkciós monomerek kvázielő atomátadásos gyökös kopolimerizációjával olyan hiperelágazásos polimerek előállítását kíséreltük meg, amelyek el nem reagált kettős kötések tartalmaznak. Egyrészt ilyen körülmények között nem történik gélesedés, másrészt pedig az így előállított, hiperelágazásos polimerek a megmaradt kettős kötések révén alkalmasak lehetnek további polimerizá-

cióra, amit a fogban elvégezve előáll a kívánt térhálós polimerből álló tömés. Ekkor is fellép ugyan zsugorodás, de mint az ábra mutatja, ennek mértéke jelentősen kisebb, mintha közvetlenül a kismolekulájú monomerekből állítják elő a térhálót.

Az elvárt tulajdonságú polimerek sikeres szintézise után vizsgáltuk a második lépés, azaz a hiperelágazásos polimerek fotopolimerizációja során fellépő zsugorodást, és ezt összehasonlítottuk a monomerek közötti közvetlen reakció során fellépő kontrakcióval. Vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy valóban, a fotopolimerizáció során a hiperelágazásos polimert tartalmazó reakcióelegy kevésbé zsugorodik, mint a csak monomereket tartalmazó rendszer.

A kopolimerizáció jellegéből adódóan a hiperelágazásos polimerben a kettős kötések száma korlátozott mennyiségű lehet. Ezért egy új szintézis-stratégiát dolgoztunk ki, amelynek révén szabályozható a polimerekbe beépíthető vinilcsoportok átlagos száma. Metil-metakrilát és 2-hidroxietyl-metakrilát monomerekből tetrafunkciós iniciátor segítségével csillag polimert állítottunk elő, majd az OH-csoportok észterezésével nagy számú kettős kötést építettünk a makromolekulákba.

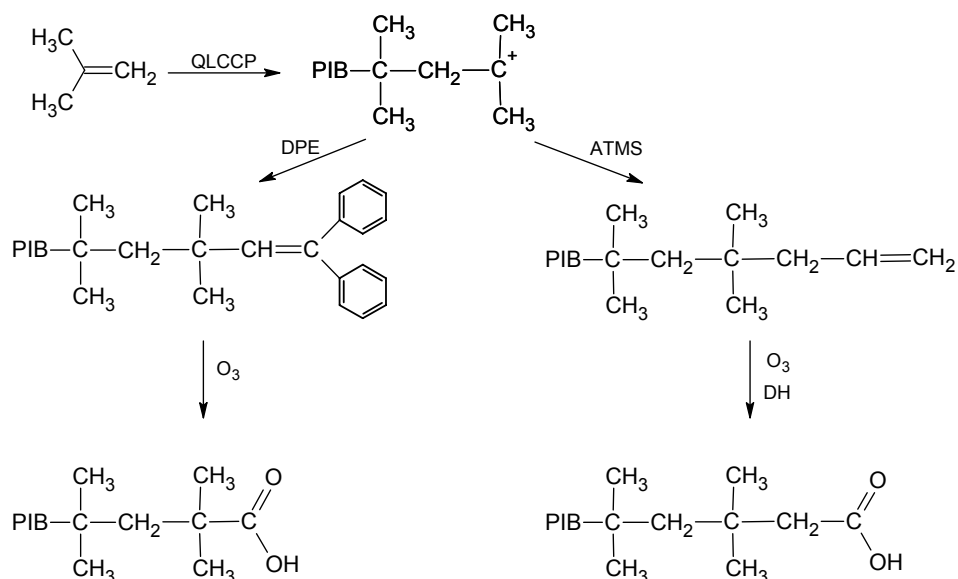


# KARBOXILVÉGŰ POLIIZOBUTILÉN ELŐÁLLÍTÁSA KVÁZIÉLŐ KARBOKATIONOS POLIMERIZÁCIÓVAL ÉS AZT KÖVETŐ OZONOLÍZISSEL

Pálfi Viktória, Iván Béla

A poliizobutilén (PIB) a C4-frakció egyik legjelentősebb termékének, az ólommentes benzinadalék, azaz a metil-terc-butil-éter (MTBE) és a butilgumi alapanyagául is szolgáló izobutilénnek a karbokationos polimerizációjával előállított polimere. Kiemelkedő gázzáró tulajdonsága miatt a tömlő nélküli gumik belső borítására kizárólagosan alkalmazott és nagy mennyiségben gyártott butilgumi (vulkanizált izobutilén-izoprén kopolimer) mellett többféle speciális szerkezetű poliizobutilént is előállítanak és alkalmaznak, többek között az építőiparban, a járműiparban, a rakéatechnikában, és nem utolsósorban a gyógyászatban. Ezek közül is kiemelkednek a a gyógyászatban használt PIB-tartalmú termékek, valamint a járműiparban és gépkiparban széleskörben alkalmazott PIB-alapú olajadalékok és kenőanyagok, amelyek megnövelik a dugattyúk és forgó alkatrészek élettartamát.

A speciális alkalmazások többsége megfelelő láncvégi szerkezettel rendelkező PIB előállítását kívánja meg. A teljesen telített szénláncú, hidrófób PIB azonban nehezen funkcionálizálható. Jelentős előrelépést jelentett az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjával megvalósítható közvetlen, kvantitatív láncvégi funkcionálizálás [1-3], ami számottevően kibővítette mind a PIB kémiáját, mind pedig az alkalmazási lehetőségeit, újszerű térhálós polimerektől [4] egészen a szupramolekuláris szerkezetek létrehozásáig [5].



A jelenleg alkalmazott olajadalékok hagyományos polimerizációval nyert, mintegy 70%-os funkcionizáltsággal rendelkező PIB-et alkalmaznak, amelyet egy energiaigényes, PIB és maleinsavanhidrid közötti, 220-240 °C-on zajló reakcióval alakítanak tovább. Egy egyszerű, környezetkímélő és közel 100%-os konverziójú eljárást dolgoztunk ki olajadalékok kiindulási anyagának alkalmas PIB előállítására, amely kváziélő karbokationos polimerizációval kapott, láncvégi kettős kötéssel rendelkező polimerek [1,3] ozonolízisén alapszik [6,7]. Legújabb kutatásaink során igazoltuk, hogy a karboxilvégű PIB alkalmas további reakciók kivitelezésére. Így újabb felhasználási lehetőségek nyílhatnak meg ennek a stabil és egyúttal biokompatibilis polimernek az alkalmazása előtt.

### IRODALOMJEGYZÉK

1. Iván B, Kennedy JP  
Living carbocationic polymerization XXX. one-pot synthesis of allyl-terminated linear and tri-arm star polyisobutylenes, and epoxy- and hydroxy-telechelics therefrom  
Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 28, 89-104 (1990)
2. Kennedy JP, Iván B  
Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice,  
Hanser Publishers, Munich, New York, 1992
3. Feldthusen J, Iván B, Müller AHE, Kops J  
Endfunctional polymers by functionalization of living cationic chain ends with 1,1-diphenylethylene  
Macromolecular Reports, A32, 639-647 (1995)
4. Binder WH, Petraru L, Roth T, Groh PW, Pálfi V, Kéki S, Iván B  
Magnetic and temperature-sensitive release gels made from supramolecular polymers  
Advanced Functional Materials, 17, 1317-1326 (2007)
5. Kali G, Georgiou TK, Iván B, Patrickios C  
Anionic amphiphilic end-linked conetworks by the combination of quasiliving carbocationic and group transfer polymerizations  
Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 47, 4289-4301 (2009)
6. Lange A, Mach H, Rath HP, Karl U, Iván B, Groh PW, Nagy ZsT, Pálfi V  
Method for producing carboxyl-terminated polyisobutene  
WO 2004/101631, (2004)
7. Pálfi V, Iván B  
Synthesis of carboxylic acid functionalized polyisobutylene, a fully saturated hydrocarbon polymer  
Polymeric Materials: Science and Engineering, 101, 1630-1631 (2009)