

KUTATÓKÖZPONTI TUDOMÁNYOS NAPOK

2011.

Előadásösszefoglalók



Tartalom

Szerkezeti kémiai szekció

Mayer István, Pedro Salvador, Bakó Imre, Stirling András
Vannak-e atompályák a molekulákban? /4. old./

Tárkányi Gábor, Király Péter
Asszociátumok szerepe a *Takemoto*-katalizátor működésében /6. old./

Király Péter, Tárkányi Gábor
 ^1H - ^{19}F és ^1H - ^2H kettősrezonancia NMR-módszerek /8. old./

Domján Attila, Mezey Péter, Varga Jenő
Nanofázis-szeparált kotérhálók fázishatárának vizsgálata szilárd fázisú NMR-módszerekkel /10. old./

Drahos László, Ozohanics Olivér, Turiák Lilla, Mercedes de Frutos, Vékey Károly
Glikozilációs mintázatok meghatározása és ezek biokémiai jelentősége /12. old./

Palló Anna, Gráczer Éva, Angelo Merli, Závodszy Péter, Vas Mária, Manfred S. Weiss
Az izopropilmalát dehidrogenáz aktív enzimet mintázó kvaterner komplexének szerkezete /14. old./

MiskolcZY Zsombor, Biczók László
Fotokromizmus kukurbit[8]juril makrociklus üregében /16. old./

Varga Olívia, Kubinyi Miklós, Vidóczy Tamás, Baranyai Péter, Kállay Mihály, Károlyházy Gyula
Spiropiránok fémkomplexeinek egyensúlyi és kinetikai jellemzése /18. old./

Klencsár Zoltán, Korecz László, Sajó István, Osán János, Németh Péter, Kuzmann Ernő, Mészáros Sándor, Tolnai Gyula
Az EPR/FMR spektroszkópia alkalmazása mágneses nanorészecskék vizsgálatára /20. old./

Korecz László, Bóta Attila, Varga Zoltán
Rézionok és foszfolipid vezikulák kölcsönhatásának vizsgálata ESR-spektroszkópiával /22. old./

Kristyán Sándor
Korrelációs energia és bázis készlet hiba becslése Hartree Fock–SCF számításokban léptékmódosítással (finom szabályozással) az SCF-algoritmus alatt néhány programsor beírásával és analitikus integrálással, de a számítási idő és merevlemez szükséglet növelése nélkül /24. old./

Biomolekuláris kémiai szekció

Héja László, Kékesi Orsolya, Szabó Pál, Nyitrai Gabriella, Kardos Julianna
Putrescinnből képződő gliális GABA szerepe az idegsejtek aktivitásának szabályozásában /26. old./

Pál Ildikó, Nyitrai Gabriella, Kardos Julianna
Új módszer idegi sejtek aktivitásfüggő optikai jelének jellemzésére /28. old./

Simon Ágnes, Bencsura Ákos, Kardos Julianna
Gamma-aminovajsav transzporter funkció modellezése /30. old./

Horváth Dániel Vajk, Ferenczi-Palkó Roberta, Soós Tibor
Tri- és tetraszubsztituált benzolszármazékok organokatalitikus szintézise /32. old./

Fegyverneki Dániel, Soós Tibor
Szelektív hidroszililezési módszer fejlesztése /34. old./

Héberger Károly
Mintázatfelismerés és osztályozás az élelmiszerkémiaiában /36. old./

Nanokémiai és katalíziskutatási szekció

Pilbáth Aranka, Szabó Tamás, Telegdi Judit, Nyikos Lajos
Öngyógyító bevonatok vizsgálata pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal. /38. old./

Badari Andrea Cecília, Kollár Márton, Pölczmann György, Valyon József
Cseppfolyós motorhajtóanyag és kenőolaj alapanyag előállítása Fischer-Tropsch viasz katalitikus hidrokonzverziójával /40. old./

Barthos Róbert, Valyon József
A Wacker-reakció heterogénizálása Pd/V₂O₅ katalizátorokon /42. old./

Onyestyák György, Harnos Szabolcs, Kalló Dénes
Új In,Ni/Al₂O₃ katalizátor biomassza eredetű karbonsavak szelektív hidrogénezésére alkoholokká /44. old./

Keszthelyi Tamás, Holló Gábor
Kétdimenziós lipid szerveződések előállítása, jellemzése és biomembrán modellként történő alkalmazása /46. old./

Karácsony Zsuzsanna, Mihály Judith, Bóta Attila
A Tris puffer-rendszer hatása a DPPC/víz modellmembrán szerkezetére /48. old./

Kremmer Tibor, Bóta Attila, Varga Zoltán, Wacha András, Mihály Judith, Szigyártó Imola Csilla, Pálmai Marcell, Illyés János, Forrai Erika
A hialuronsav vizsgálata /50. old./

Szigyártó Imola Csilla, Szabó László, Simándi László
Mangántartalmú komplex enzimutánzó tulajdonságainak vizsgálata /52. old./

Szijaártóné Majrik Katalin, Tompos András

Metanol fotokatalitikus reformálása átmeneti fémekkel módosított TiO₂ katalizátorokon /54. old./

Gubán Dorottya, Tompos András

PEM tüzelőanyag-cellák CO-toleráns anód elektrokatalizátorainak tervezése /56. old./

Pásztai Zoltán, Hakkel Orsolya, Keszthelyi Tamás, Tompos András, Guczi László

Szén-monoxid és víz kölcsönhatása ionbombázással módosított Au(111) felületen /58. old./

Firkala Tamás, Vajna Balázs, Farkas István

Ezüst nanorészecskék alkalmazása felületerősített Raman-térképezésben /60. old./

Anyag- és környezetkémiai szekció

Mohai Miklós, Bertóti Imre

Nanocsövek felületén lévő rétegek vastagságának meghatározása XPS intenzitásokból /62. old./

Bozi János, Blaszó Marianne

Nitrogéntartalmú polimerek katalitikus hőbomlása zeolitok jelenlétében /64. old./

Farkas Mária, Illés Ádám, Petri Balázs és Dóbé Sándor

A levulinsav-etilészter és a γ -valerolakton reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata /66. old./

Fodor Csaba, Kali Gergely, Domján Attila, Németh Péter, Bánfi Renáta, Zihné Perényi Katalin, Ralf Thomann, Yi Thomann, Rolf Mülhaupt, Iván Béla

Nanoszerkezetű polimer kotérhálók és nanohibridjeik /68. old./

Verebélyi Klára, Iván Béla

A benzotrifluorid mint új, alternatív polimerizációs reakcióközeg /70. old./

Szanka István, Iván Béla

Funkciós csillag és hiperelágazásos polimerek előállítása kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval /72. old./

Demeter Attila

Mérések és kérdések: a kvantumhasznosítási tényezők meghatározásának aktuális problémái /74. old./

Fekete Erika, Csiszár Emília

Inverz gázkromatográfia alkalmazása cellulóz alapú szubsztrátumok felületi tulajdonságainak jellemzésében /76. old./

Tátraaljai Dóra, Kirschweg Balázs, Kovács János, Földes Enikő, Pukánszky Béla

A kurkumin hatása a polietilén feldolgozási stabilitására /78. old./

Bombicz Petra

Kalixarén szabászat /80. old./

Vannak-e atompályák a molekulákban?

MAYER ISTVÁN, PEDRO SALVADOR*, BAKÓ IMRE, STIRLING ANDRÁS

A modern, egyre nagyobb bázisokat alkalmazó kvantumkémiai számítások eredményeit egyre nehezebb közvetlenül összekapcsolni azzal a hagyományos képpel, amelynek keretében a vegyész a molekulák hullámfüggvényeit úgy képzei el, hogy azok lényegében a szóbanforgó atomok "minimális bázisát" alkotó $1s$, $2s$, $2p$, stb. pályákból – ill. ezek sp^2 , sp^3 stb. hibridjeiből – épülnek fel. Különösen igaz ez az ún. "síkhullám-bázisban" végrehajtott számításokra, amelyek lényegében az SCF egyenletek numerikus megoldásait szolgáltatják, és semmiféle atom-centráltság függvényeket nem alkalmaznak.

Már korábban kidolgoztunk egy módszert, amellyel kimutattuk, hogy a különböző molekulákban az egyes atomokon centráltság függvények lineáris kombinációjaként olyan ortonormált "effektív atompályák" konstruálhatók, amelyek nem hipervalens atomok esetén élesen két csoportra válnak szét: számottevően betöltöttekre és majdnem üresekre. *A számottevően betöltött pályák száma mindig éppen annyinak adódott, amennyi pálya szerepel az adott atom klasszikus minimális bázisában.* Ezek a pályák természetesen több-kevesebb torzulást s esetleg hibridizációt mutatnak a szabad atom atomfüggvényeihez képest.

Nemrég [1] sikerült ezt a leírást kiterjeszteni a molekulák elektronszerkezetének ún. "fuzzy atom" analízisére is. (A "fuzzy atom" azt jelenti, hogy az atomot, mint egy, a mag körüli térrészt definiáljuk, de az egyes atomokhoz rendelt tartományoknak nincs éles határuk, hanem fokozatosan mennek át egymásba.) A megfigyelések itt is teljesen hasonlóak voltak.

Szükségesnek látszott azonban annak ellenőrzése, hogy ezeket a megfigyeléseket nem befolyásolja-e az a tény, hogy a számításokban atom-centráltság függvények szerepeltek. Ezért "fuzzy atom" számításokat hajtottunk végre síkhullám-bázisú számításokból kinyert molekulapályákkal is [2]. Ezekből a számításokból is visszakaptuk a számottevően betöltött "effektív minimális bázist" minden atomra, annyi, és olyan függvénnyel, amire számítottunk. Ez azt mutatja, hogy a minimális bázist alkotó atompályákra alapozott kvalitatív modell azért működik olyan jól, mert mögötte a fizikai valóság kvantifikálható realitásai állnak.

*Universitat de Girona, Spanyolország

Irodalomjegyzék

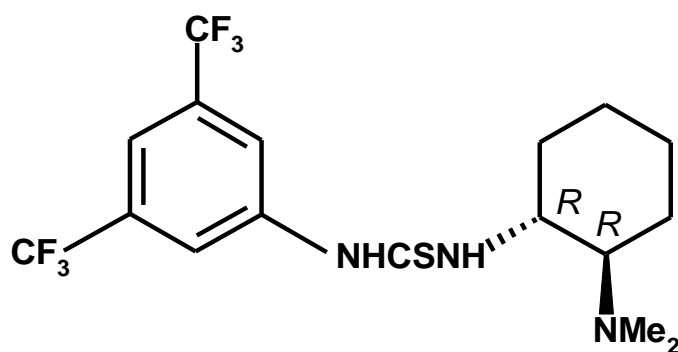
1. Mayer I, Salvador P
Effective atomic orbitals for fuzzy atoms
JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 130: 234106, 1-6 (2009)
2. Mayer I, Bakó I, Stirling A
Are there atomic orbitals in a molecule?
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY
(online: DOI: [dx.doi.org/10.1021/jp2036923](https://doi.org/10.1021/jp2036923))

Asszociátumok szerepe a *Takemoto*-katalizátor működésében

TÁRKÁNYI GÁBOR, KIRÁLY PÉTER

Takemoto katalizátora (1) egyike a legsikeresebb amin-tiokarbamid katalizátoroknak, melyet szén-szén kötések enantioszelektív kialakításában alkalmaznak homogén szerves kémiai reakciókban. A molekulában megtalálható az [N–CH–CH–NHCSNH–] szerkezeti részlet, melynek konformációs sajátosságai elősegítik a katalizátor erős hidrogénhidas asszociátumainak képződését, önasszociációját [1,2]. Az irodalomban e katalizátorcsalád aggregációját jellemzően nem tárgyalják, kivéve néhány esetet, ahol mint kedvezőtlen jelenséget említik, ami rontja a katalizátor hatékonyságát.

Célul tűztük ki az (1) vegyület katalitikusan aktív és inaktív konformereinek azonosítását hőmérséklet- és koncentrációfüggő NMR-mérések segítségével apoláris aprotikus közegben. Kísérleti eredményeink fényében javaslatot tettünk az önasszociáció bifunkcionális organokatalízisben betöltött szerepére.



(1)

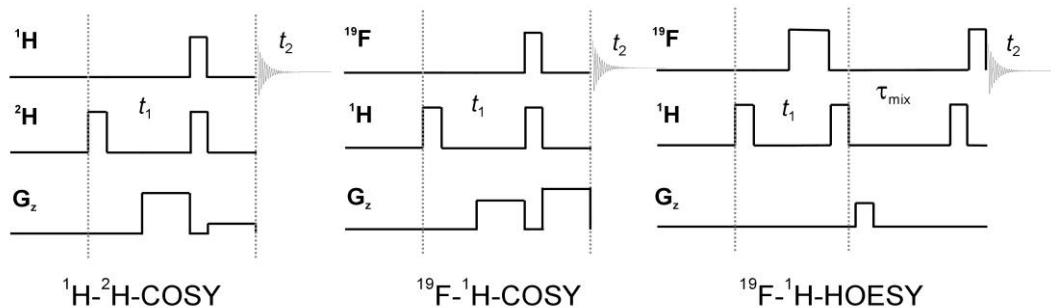
Irodalomjegyzék

1. Tárkányi G, Király P, Varga Sz, Vakulya B, Soós T
Edge-to-face CH/ π aromatic interaction and molecular self-recognition in *epi*-cinchona-based bifunctional thiourea organocatalysis
CHEMISTRY A EUROPEAN JOURNAL, 14: 6078-6086 (2008).
2. 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, 48: 13-19 (2010).

^1H - ^{19}F és ^1H - ^2H kettősrezonancia NMR-módszerek

KIRÁLY PÉTER, TÁRKÁNYI GÁBOR

A mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia széleskörű alkalmazásában fontos szerepe van a *homo*- és *heteronukleáris* korrelációs módszereknek. Az egydimenziós NMR-spektrumokból, hasonlóan más spektroszkópai módszerekhez, szerkezeti információt kódoló spektrális paramétereket határozhatunk meg. A kettősrezonancia NMR-módszerekkel további szerkezeti információkhoz jutunk, melyek lehetővé teszik, hogy az NMR-aktív magok közötti kapcsolatokat is felderítve fejtsük meg a molekulák térszerkezetét.



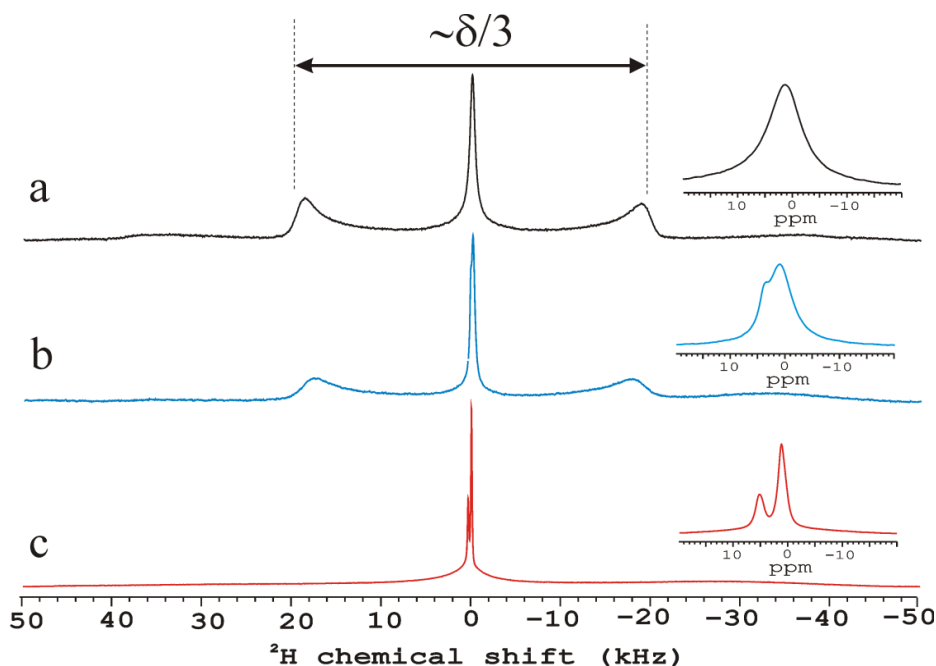
Az előadásban kovalens és másodlagos kémiai kötések feltérképezésére, illetve a vizsgált magok (^1H , ^2H és ^{19}F) térközelségének megállapítására alkalmazható kettősrezonancia módszereket mutatunk be. Módszert dolgoztunk ki metilén izotopomerek (CH_2 , CHD és CD_2) mennyiségi analíziséhez: nemdeuterált oldószerben protonlecsatolt ^2H NMR és deuterált oldószerben ^1H NMR kombinált alkalmazásával. A metilén izotopomerek asszignációját ^1H - ^2H -COSY spektrumok analízisével végeztük el. Kémiai cserefolyamatok jelenlétében vizsgáltuk meg a ^{19}F - ^1H -HOESY és a ^{19}F - ^1H -COSY módszerek alkalmazhatóságát. Megállapítottuk, hogy a ^{19}F - ^1H -COSY spektrumban kisebb a cserefolyamattól származó artefaktumok intenzitása.

Nanofázis-szepearált kotérhálók fázishatárának vizsgálata szilárd fázisú NMR-módszerekkel

DOMJÁN ATTILA, MEZEY PÉTER, VARGA JENŐ

Az amfifil polimer kotérhálók egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy képesek duzzadni poláris és nem-poláris oldószerekben is. Összetételtől függően a komponensek nanométeres mérettartományba eső fázisokba szeparálódnak változatos morfológiával. Ez a különleges nanoszerkezet lehetőséget teremt széleskörű felhasználásra a heterogén fázisú kémiai és biológiai folyamatok területén. A fázisok közötti „határréteg” alapvetően befolyásolja a heterogén transzport folyamatokat, de tulajdonságai nem ismertek. Munkánk során szelektíven jeleztük a hálóponti molekulákat deutériummal, így lehetővé vált a nanofázisok határának vizsgálata szilárd fázisú NMR-módszerekkel. Eredményeink szerint a „határréteg” eltérően viselkedik száraz, vízben és heptánban duzzasztott állapotban. Bár az összekötő molekulák polárisak, mozgékonyaságuk alig változik vízben történő duzzasztás hatására, ugyanakkor ugrásszerűen megnő heptánban történő duzzasztás hatására. Sikerült meghatározni az el nem reagált, azaz nem hálópont képző láncvégek mennyiségét is.

Szelektív duzzadás hatására (csak az oldószerek megfelelő polaritású nanofázis duzzad) nemcsak a „határrétegre” van hatással, hanem a másik – nem duzzadt – nanofázisban is változásokat mutattunk ki ^{13}C CP MAS és ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR mérések segítségével.



A nanofázisok határrétegének statikus szilárd fázisú deutérium (^2H) spektruma (a) száraz, (b) vízben duzzasztott (c) n-heptánban duzzasztott PDMAEMA-*l*-PIB amfifil polimer kotérhálók (APCN) esetében. A minta 49 tömeg % PIB-et tartalmaz.

Irodalomjegyzék

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

Glikozilációs mintázatok meghatározása és ezek biokémiai jelentősége

DRAHOS LÁSZLÓ, OZOHANICS OLIVÉR, TURIÁK LILLA, MERCEDES DE FRUTOS*,

VÉKEY KÁROLY

A glikoziláció a proteinek egyik legfontosabb, gyakran előforduló poszttranszlációs módosítása. Ismert, hogy döntő szerepe van a sejtek közötti kommunikációban, az immunválasz kialakításában, továbbá proteinek tulajdonságait is módosíthatja. Jelentőségük ellenére a glikozilációval kapcsolatos szerkezeti kémiai ismereteink meglehetősen hiányosak, és nem egyértelmű a változatos cukorszerkezetek biológiai jelentősége.

Ez az információhiány elsősorban arra vezethető vissza, hogy a glikoproteinek analitikája a mai napig nincs megoldva, és ez a glikozilációval kapcsolatos biokémiai ismereteinket is erősen korlátozza. Osztályunk fő profilja már több éve ennek az analitikai problémának a megoldása, ill. ezt követően a módszerek alkalmazása biokémiai, orvosbiológiai kérdések megoldására. Érdeklődésünket az N-glikoziláció tanulmányozására korlátoztuk, egyelőre plazmaproteineket vizsgálunk.

Sikerült kidolgoznunk egy olyan munkafolyamatot, mely lehetővé teszi biológiai mintákból nagyszámú glikoform meghatározását. A folyamat első lépése a glikoproteinek dúsítása, kedvező esetben izolálása. A glikoprotein-keveréket enzimatikusan emésztjük, majd újabb mintaelőkészítést követően nagy teljesítőképességű nano-UHPLC-ESI-HR-MS/MS tömegspektrometriás módszerrel analizáljuk. Az eredmények értékelésére saját algoritmust és számítógépes programot dolgoztunk ki. Ennek eredményeképp megkapjuk az adott glikoprotein helyspecifikus glikozileződési mintázatát.

A részletesen vizsgált α -1 savas glikoprotein esetén ez azt jelenti, hogy azonosítjuk az (ez esetben) 5 különböző glikozileződési helyet; mindegyik esetben meghatározzuk az ehhez kapcsolódó mintegy 10-20 különböző cukorszerkezetet; majd meghatározzuk ezek egymáshoz viszonyított arányát. (Ez azt jelenti, hogy egyedül ennek glikoproteinnek várhatóan mintegy 10^6 glikoformája létezik.)

Eredményeink egyik fontos alkalmazása: új biomarkerek azonosítása. Spanyol kollégákkal egészséges, érlemeszesedéses és aneurizmás betegek glikozilációs mintázatát vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy e három csoport mintázata jelentős mértékben eltér egymástól (a módszer prediktív ereje mintegy 90%).

Sikerült kimutatnunk, hogy a glikoproteinek cukorszerkezete befolyásolja (modulálja) a protein-protein kölcsönhatásokat. Ez a megfigyelés messze túlmutat azon, hogy a glikoziláció a proteinek tulajdonságait, pl. oldékonyságát megváltoztathatja. A cukorláncon bekövetkező látszólag kis változás a protein-protein kapcsolat specifitását változtatja meg. Ez a tény lehetőséget nyújt biológiai rendszerek finom szabályzására, érthetővé teszi a nagyszámú glikoform gyakori előfordulását.

*Institute of Organic Chemistry (CSIC), Madrid, Spain

Az izopropilmalát dehidrogenáz aktív enzimet mintázó kvaterner komplexének szerkezete

PALLÓ ANNA, GRÁCZER ÉVA¹, ANGELO MERLI², ZÁVODSZKY PÉTER¹, VAS MÁRIA¹,
MANFRED S. WEISS³

Az izopropilmalát dehidrogenáz (IPMDH) fontos szerepet játszik a baktériumok és növények leucinének bioszintézisében. Az IPMDH enzim a 3-izopropilmalátot (IPM) oxidatív dekarboxilezéssel α -keto isokaprónsavvá alakítja Mn^{2+} ion jelenlétében, miközben a NAD⁺ redukálódik. Térszerkezetiileg az IPMDH homodimer, melynek mindkét alegysége két doménre tagozódik. A domének egymáshoz viszonyított helyzete jelentősen megváltozik az enzimatis katalízis során. Bár az apo enzim mellett az IPMDH*Mn*IPM (Gráczer és mtsai., Mol. Biosys. 2011, 7, 1646-1659) és az IPMDH*NAD⁺ (Hurley és Dean, Structure, 1994, 2, 1007-1016), komplexek szerkezete is ismert, mind ez ideig az aktív enzimet utánzó IPMDH*Mn*IPM*NADH kvaterner komplexének szerkezetét nem határozták meg.

A *Thermus thermophilus* IPMDH enzimet a korábbi eljárás szerint expresszáltuk és tisztítottuk (Gráczer és mtsai., id. mű). A komplex kristályosításához PEG6000-t használtunk kicsapószerként és etanolt additívként. A diffrakciós adatgyűjtést a BESSY II szinkrotronnál végeztük, ahol a kristály a 2.0 Å felbontási határig szórt. Az adatokat az XDS-programmal indexáltuk, skáláztuk és integráltuk. A fázisproblémát molekuláris helyettesítéssel oldottuk meg a MOLREP-program segítségével, majd a szerkezetfinomításhoz a REFMAC és a modellépítéshez a COOT-programot használtuk.

Az IPMDH*Mn*IPM*NADH komplex szerkezete zártabb, mint az eddig megismert legzártabb IPMDH*Mn*IPM komplexé. Az új szerkezet megmutatja, hogy a NADH az IPM kötőhellyel is kapcsolatban van, H-hidat épít közvetlenül az Asn187 oldalláncával, és három vízmolekulán át a Gln214, His222 és Asp217 oldalláncaival. A NADH nikotinamid gyűrűje 3 Å távolságra van a katalízis során oxidálódó IPM szénatomtól, elegendő közelséget biztosítva az elektron átugrásához. Az IPM karboxilátcsoportját és a NADH nikotinamid gyűrű amid nitrogénatomját H-kötés köti össze, ezáltal mindkét molekula konformációja eltér a IPMDH*Mn*IPM, illetve IPMDH*NAD⁺ komplexben tapasztalttól. Az IPMDH kvaterner komplexének szerkezete hasonlít a rokon enzimek, az izocitrát- és tartarát dehidrogenáz kvaterner komplexeire.

1: Enzimológiai Intézet, SzBK, MTA

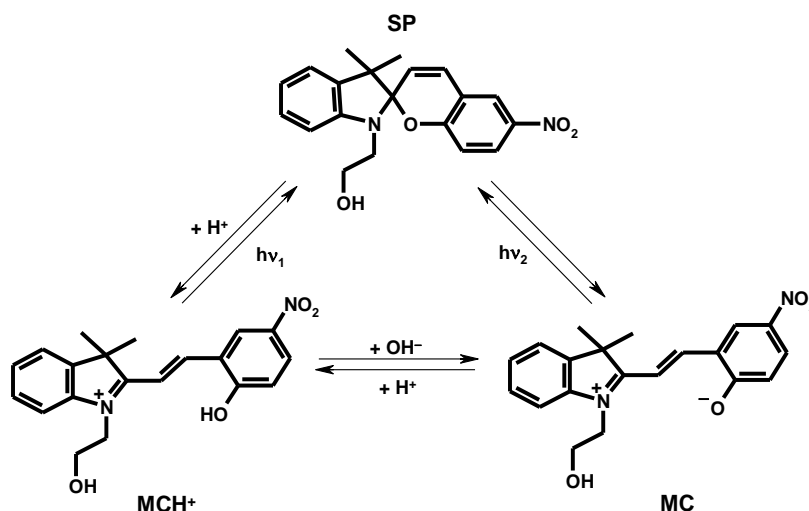
2: Pármai Egyetem, Olaszország

3: Helmholtz- Zentrum Berlin, Németország

Fotokromizmus kukurbit[8]uril makrociklus üregében

MISKOLCZY ZSOMBOR, BICZÓK LÁSZLÓ

A fotokróm vegyületek vizsgálata iránt széleskörű nemzetközi érdeklődés tapasztalható, mivel felhasználhatóak optikai kapcsolók, fényel szabályozható tulajdonságú anyagok kifejlesztésére. Olyan üvegek és szemüveglencsék gyárthatóak segítségével, amelyek fény hatására besötétednek. A fotokróm vegyületek alkalmasak lehetnek fémionok analitikai kimutatására is, azonban rossz oldékonyságuk miatt nem alkalmazhatóak vízben. A spirobenzopiránok gyakorlati alkalmazását akadályozza a merocianin forma bázis katalizált hidrolízise is. Makrociklusos vegyületek alkalmazhatóak hidrofób vegyületek oldékonyságának növelésére [1,2].



A vizsgált spiropirán vázas vegyület fotokróm formái.
SP: spiro-; MCH⁺: protonált merocianin-; MC: merocianin forma

A makrociklus üregébe ékelődéssel gátolható a vendégmolekula bomlása [3]. A szupramolekuláris komplex képződése megváltoztatja a fluoreszcenciás sajátságokat [4]. Munkánk fő célja, hogy feltárjuk a kukurbit[8]uril (CB8) üregébe történő beékelődés hatását a spirobenzopirán típusú fotokróm vegyületek sajátságaira és stabilitására.

Kimutattuk, hogy a protonált merocianin (MCH⁺) és a merocianin (MC) forma 1:1 sztöchiometriájú komplexet képez CB8-cal. Az MCH⁺ komplexképződésének egyensúlyi állandója, a pozitív töltésű nitrogén és a gyűrű bejáratát szegélyező karboniloxigének között kialakuló ion-dipól kölcsönhatás miatt, egy nagyságrenddel nagyobbak bizonyult, mint a merocianin formáé. A makrociklus üregébe történő beékelődés növeli a vegyület vízdoldékonyságát, illetve módosítja a fotokróm formák közötti átalakulás sebességét. Megállapítottuk, hogy a CB8-ba való beékelődés gátolja a merocianin forma hidrolízisét [5].

Irodalomjegyzék

1. Biczók L, Wintgens V, Miskolczy Zs, Megyesi M
Fluorescence response of alkaloids and DAPI on inclusion in cucurbit[7]uril: Utilization for the study of the encapsulation of ionic liquid cations
ISRAEL JOURNAL OF CHEMISTRY, 51: 625-633 (2011)
2. Wintgens V, Biczók L, Miskolczy Zs
Thermodynamics of host-guest complexation between *p*-sulfonatocalixarenes and 1-alkyl-3-methylimidazolium type ionic liquids
THERMOCHIMICA ACTA, 523: 227–231 (2011)
3. Miskolczy Zs, Megyesi M, Tárkányi G, Mizsei R, Biczók L
Inclusion complex formation of sanguinarine alkaloid with cucurbit[7]uril: Inhibition of nucleophilic attack and photooxidation
ORGANIC AND BIOMOLECULAR CHEMISTRY, 9: 1061-1070 (2011)
4. Miskolczy Zs, Megyesi M, Biczók L, Görner H
Effect of salts, polyelectrolyte and DNA on the fluorescence of flavopereirine natural alkaloid
PHOTOCHEMICAL AND PHOTOBIOLOGICAL SCIENCES, 10: 592-600 (2011)
5. Miskolczy Zs, Biczók L
Photochromism in cucurbit[8]uril cavity: Inhibition of hydrolysis and modification of the rate of merocyanine-spiropyran transformations
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 115: DOI: 10.1021/jp207708x (2011)

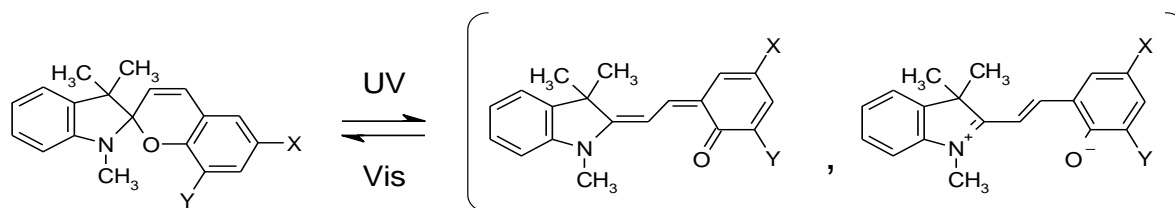
Spiropiránok fémkomplexeinek egyensúlyi és kinetikai jellemzése

VARGA OLÍVIA, KUBINYI MIKLÓS, VIDÓCZY TAMÁS, BARANYAI PÉTER, KÁLLAY MIHÁLY*,
KÁROLYHÁZY GYULA*

Az általunk vizsgált spiropirán származékok fotokróm reakciója során UV-besugárzás hatására gyűrűfelnyílás következik be, ezáltal a színtelen, zárt formából nyitott, színes merocianin forma keletkezik. A folyamat reverzibilis, a besugárzás megszűnte után a rendszer visszaalakul egyensúlyi állapotába.

A fotokróm vegyületek, többek között, napfényen besötétülő szemüveglencsékben, nagyszűrűségű memóriákban, optikai kapcsolókban és fémion-receptorként való alkalmazhatóságuk miatt kerültek az érdeklődés középpontjába. Ez utóbbi esetben a fotokróm molekulához különböző fémion-megkötő csoportokat kapcsolnak, ezáltal a fotokróm vegyületek két- vagy többfogú ligandumként szelektív fémion szenzorként lehetnek alkalmazhatóak.

Munkánk során az egyfogú 6-nitro-, illetve a 8-metoxi- és a 6-nitro-8-metoxi-spiropirán kétfogú ligandumok fémion-megkötését tanulmányoztuk acetóban és acetonitrilben, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} és Li^{+} -ionok mellett. A 6-nitro-spiropirán esetén acetóban megoldottuk a szimultán egyensúlyi folyamatok teljes egyensúlyi és kinetikai leírását. Acetonitrilben a spiropirán-származékok fémkomplexeinek stabilitását vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a kötésben résztvevő csoportok száma jelentősen befolyásolja a kötés erősségét és szelektivitását. A nyitott forma fluoreszcencia-élettartamát is vizsgáltuk, ami erősen függött a közegtől, illetve a fémion jelenlététől és minőségétől.



X = NO₂, Y = H **6-nitro-SP**
X = NO₂, Y = OCH₃ **6-nitro-8-metoxi-SP**
X = H, Y = OCH₃ **8-metoxi-SP**

A vizsgált spiropiránok fotokróm reakciója

*BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Irodalomjegyzék

1. Kubinyi M, Varga O, Baranyai P, Kállay M, Mizsei R, Tárkányi G, Vidóczy T
Metal complexes of the merocyanine form of nitrobenzospiran: Structure, optical spectra,
stability
JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, 1000: 77-84 (2011)

Az EPR/FMR spektroszkópia alkalmazása mágneses nanorészecskék vizsgálatára

KLENCSÁR ZOLTÁN, KORECZ LÁSZLÓ, SAJÓ ISTVÁN, OSÁN JÁNOS*, NÉMETH PÉTER,
KUZMANN ERNŐ, MÉSZÁROS SÁNDOR**, TOLNAI GYULA

A mágneses nanorészecskéket mind az alapkutatás, mind lehetséges alkalmazásaik kapcsán széles körű érdeklődés övezi. A néhányszor 10 nm-nél kisebb, egyetlen mágneses domént alkotó nanorészecskéket a mágneses rezonancia-képalkotás (MRI) segítségével végzett orvosi diagnosztika területén kontrasztanyagként, a daganatos betegségek kezelésében pedig a hipertermia terápiás módszer hőforrásaként alkalmazzák.

A nanorészecskék mágneses tulajdonságai szempontjából mind az alapkutatás, mind az alkalmazások számára ugyanazon fizikai mennyiségeknek van kiemelt jelentősége: a mágnesezettség (M), illetve a mágneses momentum (m), a koercivitás (H_c), illetve a mágneses anizotrópia energiasűrűség (K), a részecskeméret (d) és a Curie hőmérséklet (T_C).

Az előadásban különböző Mn-koncentrációjú $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ mágneses nanoporokon elvégzett mérések alapján bemutatjuk, hogy az elektron paramágneses rezonancia (EPR), illetve a ferromágneses rezonancia (FMR) módszere – más szerkezetvizsgáló módszerekkel együtt – milyen módon alkalmazható arra, hogy a nanorészecskéket mágneses szempontból jellemző, említett fizikai mennyiségekről információt nyerjünk.

* KFKI AEKI, MTA, Budapest

** ATOMKI, MTA, Debrecen

Rézionok és foszfolipid vezikulák kölcsönhatásának vizsgálata ESR-spektroszkópiával

KORECZ LÁSZLÓ, BÓTA ATTILA, VARGA ZOLTÁN

A kétértékű, különösen a réz, ionok jelenléte lényeges változást okoz a membránok kettős lipidrétegében, amely változások összefüggésbe hozhatók egyes idegrendszeri zavarok kialakulásával. A réz (Cu^{2+}) ionoknak a kettősrétegre kifejtett hatásait teljes mértékben hidratált foszfolipid (dipalmitoil-foszfatidilkolin, DPPC) – víz összetételű multilamellás vezikulákon, mint modellmembránokon tanulmányoztuk. Korábbi eredményeink a réz ionoknak jelenlétében kialakult, rosszul korrelált rétegstruktúrák leírására és annak magyarázatára vonatkoznak [1, 2]. Jelenlegi munkánk a réz ionok lokális elhelyezkedésének jellemzésére fókuszál. A réz ionok paramágneses tulajdonsággal rendelkeznek, így – spin jelző molekula hozzáadására nélkül – ideális ESR-spektroszkópiai mérés valósítható meg.

A Cu^{2+} ionok ESR-spektruma az ionok környezetével való kölcsönhatását tartalmazza és megfelelő interpretáció esetén annak lokális elhelyezkedésére vonatkozóan lényeges információk nyerhetők. ESR-vizsgálatainkat az alap lipid-víz rendszer liotróp tulajdonságainak és a biológiai környezetnek megfelelően 5-45 °C hőmérséklet tartományban, a korábbi tapasztalatok alapján 0-5 mól aránynak (Cu^{2+} /lipid) megfelelő koncentráció tartományban végeztük (a hidratált állapotnak megfelelően 20 tömeg% lipid/rendszer). Megállapítottuk, hogy egyértelműen azonosítható a spektrumban egy izotróp (gyors forgású) és egy anizotróp (erősen hőmérséklettől függő forgási sebességű, gátolt forgású) Cu komplex jele.

Egy modellszámítás alapján meghatároztuk az izotróp és anizotróp komponensek arányát. Egy adott hőmérsékleten az anizotróp (kötött) komponens Cu^{2+} /lipid mól arány függése a Langmuir egyenlettel írható le. Ennek segítségével meghatározható a maximális kötőkapacitás.

Az Eyring-Polanyi és a Van t'Hoff egyenletek felhasználásával meghatároztuk a réz ionra kötődésére jellemző termodinamikai jellemzőket (adszorpciós és deszorpciós entalpia és az entrópia változásának értékei).

Irodalomjegyzék

1. Bóta A, Varga Z, Goerigk G
Vesicles as nanoreactors of nanoparticles: an anomalous small-angle scattering study of the domains rich in copper ions
JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY, 40: 259-263 (2007)
2. Varga Z, Bóta A, Goerigk G
Unbinding transition in lipid multibilayers induced by copper(II) ions
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 112: 8430-8433 (2008)

Korrelációs energia és báziskészlet hiba becslése Hartree-Fock –SCF számításokban léptékmódosítással (finom szabályozással) az SCF-algoritmus alatt néhány programsor beírásával és analitikus integrálással, de számítási idő és merevlemez-szükséglet növelése nélkül

KRISTYÁN SÁNDOR

Az alapállapot elektronikus energia számítására, a HF-SCF algoritmus minimalizálja a $\langle S|H_V|S\rangle + \langle S|H_{Rr}|S\rangle + \langle S|H_{rr}|S\rangle \langle \Psi_0|H|\Psi_0\rangle \equiv E_{\text{electr},0}$ energiafunkcionált egy normalizált Slater-determinánssal (S), mint közelítő hullámfüggvénnyel. A H_V , H_{Rr} és H_{rr} operátorok rendre a jól ismert kinetikai-, mag-elektron vonzás- és elektron-elektron tasztási energia operátorok, mint az elektronikus Hamilton-operátor (H) részei. A $\langle S|H|S\rangle$ sosem éri el az $E_{\text{electr},0}$ értéket (variációs elv), okozván kb. 1% nem elhanyagolható energia hibát, amit korrelációs energiának (E_{corr}) nevezünk. E munkában e hiba kijavítására írunk le egy módszert operátorok léptékmódosításával az SCF algoritmus alatt. Ebben minimalizáljuk az új funkcionált: $(1+k_c)\langle S|H_V|S\rangle + \langle S|H_{Rr}|S\rangle + (1+k_{ee})\langle S|H_{rr}|S\rangle$, hogy jobban közelíthessük az $E_{\text{electr},0}$ értékét. A nagyon flexibilis k_c és k_{ee} paramétereket illesztettük a pontos G3 elektronikus alapállapot molekulaenergiáikra. Ezek a paraméterek elhanyagolhatóan függenek az atomszámoktól, az elektronok számától és a rendszer méretétől, valamint transzferábilisak. Numerikus eredményeket és tesztekét közlünk a HF-SCF/bázis és B3LYP/bázis módszerek felhasználásával, ahol bázis= STO-3G és 6-31G**.

Irodalomjegyzék

1. Kristyán S

Estimating correlation energy and basis set error for Hartree Fock-SCF calculation by scaling during the SCF subroutine with inserting only a few program lines, using analytical integration and no extra CPU time and no extra disc space

COMPUTATIONAL AND THEORETICAL CHEMISTRY, 975: 20-23 (2011)

2. Kristyán S, Góbölös S

Extracting chemical information from initial partial charges and electronic properties of reactants to predict order of chemical reactivity: Heterogeneous catalytic hydrogenation of homologue R-CO-X carbonyl compounds

COMPUTATIONAL AND THEORETICAL CHEMISTRY, 975: 24-30 (2011)

Putrescinből képződő gliális GABA szerepe az idegsejtek aktivitásának szabályozásában

HÉJA LÁSZLÓ, KÉKESI ORSOLYA, SZABÓ PÁL, NYITRAI GABRIELLA, KARDOS JULIANNA

A glutaminsav (Glu) és a gamma-aminovajsav (GABA) a központi idegrendszer fő serkentő, illetve gátló neurotranszmitter molekulái. Az általuk mediált serkentő és gátló folyamatok közötti egyensúly folyamatos biztosításában fontos szerepet játszanak az idegsejteken és az azokat körülvevő gliasejteken lokalizálódó Glu és GABA-transzporterek. Jelen előadásban egy olyan, általunk felismert természetes védekező mechanizmust mutatunk be, amely a fokozott neuronális serkentés hatására aktiválódik és a serkentő Glu-t gátló GABA-ra cseréli az extracelluláris térben. A Glu/GABA cseremechanizmus során a gliasejtek a Glu-felvétellel együtt járó Na^+ ion beáramlást használják fel a gliális GABA-transzporterek működési irányának megfordításához. A gliasejtekben egy alternatív útvonalon, putrescinből szintetizálódó, és a transzporterek reverz működése révén az extraszinaptikus térbe jutó GABA fokozza az idegsejtek tónikus gátlását, így közvetlenül befolyásolja azok aktivitását. Egy *in vitro* epilepszia modellben megmutatjuk, hogy a Glu/GABA cseremechanizmus szignifikánsan befolyásolja az epileptikus rohamok hosszát. Mivel a Glu-GABA-cserefolyamat csak a fokozott serkentés hatására, a serkentés helyén jelentkezik, és annak mértékével arányos negatív visszacsatolást képez, a mechanizmusban szerepet játszó fehérjék ideális célpontot jelentenek új, pathomechanizmus-specifikus terápiás szerek kifejlesztéséhez.

Jelen munka az 1/A/005/2004 NKFP MediChem2, GVOP-3.2.1.-2004-04-0210/3.0 Transporter Explorer AKF-050068, TECH-09-AI-2009-0117 NKFP NANOSEN9, valamint a CRC-HAS-2009-Nanotransport pályázatok támogatásával készült.

Irodalomjegyzék

1. Héja L, Nyitrai G, Dobolyi A, Kékesi O, Szabó P, Pál-Szenthe B, Palkovits M, Kardos J.
Astrocytes convert network excitation to tonic inhibition of neurons
BMC BIOLOGY (benyújtva)
2. Héja L, Barabás P, Nyitrai G, Kékesi KA, Lasztóczy B, Tóke O, Tárkányi G, Madsen K, Schousboe A, Dobolyi A, Palkovits M, Kardos J
Glutamate uptake triggers transporter-mediated GABA release from astrocytes
PLOS ONE, 4:e7153 (2009)
3. Lasztóczy B, Nyitrai G, Héja L, Kardos J
Synchronization of GABAergic inputs to CA3 pyramidal cells precedes seizure-like event onset in juvenile rat hippocampal slices
JOURNAL OF NEUROPHYSIOLOGY, 102: 2538-2553 (2009)
4. Héja L, Barabás P, Nyitrai G, Kékesi KA, Lasztóczy B, Tóke O, Tárkányi G, Madsen K, Schousboe A, Palkovits M, Kardos J
Ambient GABA in return for Glu: Coupling of excitatory and inhibitory signalling by coordinated activation of glial transporters
THE 21st BIENNIAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR NEUROCHEMISTRY (2007)
5. Héja L, Karacs K, Kardos J
Role for GABA and Glu plasma membrane transporters in the interplay of inhibitory and excitatory neurotransmission
CURRENT TOPICS IN MEDICINAL CHEMISTRY, 6: 989-995 (2006)

Új módszer idegi sejtek aktivitásfüggő optikai jelének jellemzésére

PÁL ILDIKÓ, NYITRAI GABRIELLA, KARDOS JULIANNA

A neuronok és a glia sejtek aktivitásfüggő optikai jele (Intrinsic Optical Signal - IOS) a sejtek fényszórásának megváltozásával jön létre. Előnye, hogy mindenféle beavatkozás vagy festék hozzáadása nélkül detektálható, ezáltal igen nagy jelentősége lehet az idegi aktivitás térképezésben és a diagnosztikában. Annak ellenére, hogy a jelenség a 60-as évek óta ismert, igen keveset tudunk a mechanizmusáról. Az eddigi adatok szerint az IOS-t a sejtek térfogatváltozásával asszociálják, illetve kiemelt szerepet tulajdonítanak az extracelluláris kloridkoncentráció változásának.

Az IOS mérésére általunk kidolgozott új módszer kulcseleme, hogy a más kutatócsoportok által használt CCD-kamerát egy 646 elemű fotodióda mátrixszal (Photodiode Array - PDA) helyettesítettük, így egy nagyságrenddel érzékenyebben és jobb időfelbontással mérhető az IOS. Hippokampusz túlélő agyszeleten, a neuronokra érkező idegpálya feszültséggel történő ingerlésével (40 V, 10 db 20 Hz) kiváltott extracelluláris elektrofiziológiai és optikai jelet szimultán detektáltuk. A neuronális aktivitás gátlása a feszültségfüggő Na^+ -csatorna gátló tetrodotoxinnal mind az elektrofiziológiai, mind az optikai jelet blokkolta. Az idegi aktivitás diszinhibíciója a GABA_A -receptor gátló picrotoxinnal mind a két jel amplitúdóját növelte, ezzel bizonyítottuk, hogy az általunk mért elektromos és optikai jel nagysága függ a neuronális aktivitástól. Az előző két vegyülettel ellentétben az általános anioncsatorna-gátló 4,4'-diizotiociano-2,2'-stilbéndiszulfonsav (DIDS) az elektrofiziológiai jelet növelte, míg az optikai jelet csökkentette. A DIDS-inhibitor elektromos jelen mért eddig ismeretlen hatása érdeklődést kelthet az anioncsatornák szerepéről a neuronális jelátvitelben. Az optikai és az elektromos jel szétkapcsolhatósága arra utal, hogy az anion csatornáknak kiemelt szerepük van az idegi aktivitás és az optikai jel összekapcsolásában.

Új módszerünkkel kimutattuk, hogy az IOS-jel nagysága függ a neuronok aktivitásától. Az elektromos aktivitás és az IOS közötti kapcsolatban kiemelkedő szerepet játszanak az anioncsatornák. A DIDS hatásmechanizmusának részletes feltárásával lehetőségünk van az IOS mechanizmusának, és azon belül az anionok transzportjának, jobb megértésére.

Gamma-aminovajsav transzporter funkció modellezése

SIMON ÁGNES, BENCSURA ÁKOS, KARDOS JULIANNA

A gamma-aminovajsav (GABA) az agy legfőbb gátló neurotranszmittere. A GABA koncentrációját $[Na^+]$ - és $[Cl^-]$ ion-függő, membránba ágyazott GABA-transzporterek szabályozzák, melyek gátlószerei potenciális gyógyszerhatóanyagok lehetnek. A Tiagabine antiepileptikum a neuronokon előforduló 1-es altípusú humán GABA transzportert (hGAT-1) gátolja, de mellékhatásai miatt ígéretes célfehérjét jelentenek a gliális altípusok (hGAT-2, hGAT-3) is. Mivel a GABA-transzporterek 3D szerkezete nem ismert, így a transzportfolyamat részletes megismeréséhez és a gliális transzportereken ható szelektív inhibitorok tervezéséhez homológiamodellekre van szükség.

Első közelítésben a humán GAT altípusú monomerek modelljeit építettük fel, a bakteriális leucintranszporter (LeuT) köztes állapotú kristályszerkezete alapján (Yamashita et al. 2005). A transzport köztes állapotát az jellemzi, hogy a szubsztrátkötőhely az extracelluláris és az intracelluláris tér felé is zárt. A hGAT-altípusok kötőhelyeibe dokkolt GABA félig nyújtott konformációt vesz fel, azonban a 16 nanoszekundum hosszú molekuladinamikai (MD) optimalás során megjelent egy gyűrűs szerkezetű konformer is. Modelljeink a hGAT-2/3 altípusok kötőzsebének hasonlóságát jósolták [1, 2, 3], ezért feltételezzük, hogy szelektív inhibitorok tervezéséhez a hGAT-2/3 fehérjék további régiói is szükségesek lehetnek.

Második közelítésben a hGAT-altípusokat dimer formában is modelleztük. MD-számításaink (AMD Opteron klaszter, 228 processzor) jelentős eltérést mutattak az alegységek kapcsolódási pontjain: a hGAT-2 alegységeket döntően hidrofób oldalláncok, míg a hGAT-3 monomereket poláris kapcsolatok is rögzítik. A GABA-transzportfolyamat mechanizmusának feltárása céljából MD-szimulációt kezdtünk meg a teljes hGAT-1 dimeren (1024 aminosav, monomerenként 1-1 GABA molekula, $Na^+(1)$ és $Na^+(2)$ ion, 33 vízmolekula), implicit membránban. A 10 nanoszekundum hosszú MD-szimuláció során a GABA végig gyűrűs konformációban található, amit a következő átlagos távolságok jellemeznek: $d(N-O)$: 3Å, $d(Na^+(1)-O)$: 2Å, ahol N az aminocsoport nitrogénatomja, O pedig a karboxilcsoport egyik oxigénatomja. Ennek alapján feltételezhető, hogy a gyűrűs szerkezetű GABA-molekula és a $Na^+(1)$ ion együtt hagyja el a transzportert. A $Na^+(2)$ ion kötőhelyében 1-3 stabilitási centrum elem jelenik meg a G59, I62, L392, A395, S396 aminosavak

valamelyikének részvételével, ami arra utal, hogy a Na⁺(2) ion és kötőhelye a transzport köztes állapotában stabilizáló szerepet játszhat [4, 5].

MD-számításaink elsődleges célja a transzportfolyamat molekuláris részleteinek megértése, azonban a gliális altípusok között feltárt különbségek új, szelektív transzport inhibitorok felfedezésének alapjául is szolgálhatnak. Egy célzott vegyületkönyvtár párhuzamos tervezése, előállítás és tesztelése a jövőben lehetőséget biztosíthat kevesebb mellékhatással rendelkező antiepileptikus gyógyszerjelölt hatóanyagok kifejlesztésére is.

A kutatásokat az ERA-Chemistry OTKA 102166 pályázat keretében folytatjuk.

Irodalomjegyzék

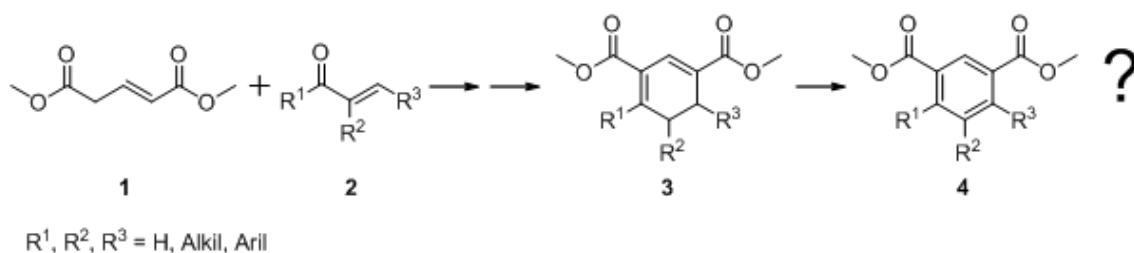
1. Palló A, Bencsura Á, Héja L, Beke T, Perczel A, Kardos J, Simon Á
Major human gamma-aminobutyrate transporter: in silico prediction of substrate efficacy
BIOCHEMICAL BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS, 364(4): 952-958
(2007)
2. Palló A, Simon Á, Bencsura Á, Héja L, Kardos J
Substrate-Na⁺ complex formation: Coupling mechanism for gamma-aminobutyrate symporters
BIOCHEMICAL BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS, 385(2): 210-214
(2009)
http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19450549?ordinalpos=1&itool=EntrezSystem2.PEntrez.Pubmed.Pubmed_ResultsPanel.Pubmed_DefaultReportPanel.Pubmed_RVDocSum
3. Kardos J, Palló A, Bencsura Á, Simon Á
Assessing structure, function and druggability of major inhibitory neurotransmitter gamma-aminobutyrate symporter subtypes
CURRENT MEDICINAL CHEMISTRY, 17(20): 2203-2213 (2010)
4. Kardos J, Héja L, Nyitrai G, Kékesi O, Simon Á, Bencsura Á
Gliális GABA transzporterek: funkció és modell
MBKE Vándorgyűlés-Pécs (2011)
5. Simon Á, Bencsura Á, Kardos J
Modelling of gamma-aminobutyric-acid transporter function. Transmembrane transporters in health and disease
SFB Conference-Vienna (2011)

Tri- és tetraszubsztituált benzolszármazékok organokatalitikus szintézise

HORVÁTH DÁNIEL VAJK, FERENCZI-PALKÓ ROBERTA, SOÓS TIBOR

Az organokatalízis új, környezetkímélő szintetikus megközelítés a szerves kémiában. Lehetőséget nyújt szelektív reakciók megvalósítására kis méretű szerves molekulák segítségével. Egyik gyakori alkalmazási terület a különböző szerves bázisok használata Michael-addíciós reakciókban.

Kutatócsoportunkban korábban sikeresen aktiváltak különböző dinukleofileket organokatalitikusan és szelektív módon. Célul tűztük ki megfelelően megválasztott dielektrofilek és dinukleofilek olyan tandem reakciójának megvalósítását, amellyel lehetővé válik eddig nehezen hozzáférhető, akár aromás vegyületek előállítása is.



Szintézisút

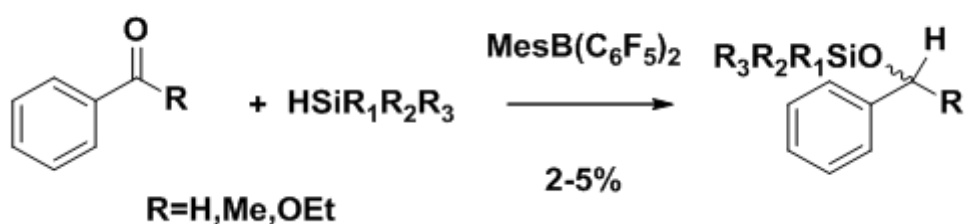
Munkánk során azt vizsgáltuk, hogy az ábrán megadott szintézisút vajon megvalósítható-e fémek használata nélkül, egyszerű, olcsó kiindulási alapanyagokból szintén egyszerű és olcsó katalizátorok alkalmazásával, enyhe körülmények között.

Az előadásban az organokatalitikus módszer fejlesztéséről, a reakciókörülmények optimalizálásáról és a reakciósor néhány alkalmazási lehetőségéről számolok be.

Szelektív hidroszililezési módszer fejlesztése

FEGYVERNEKI DÁNIEL, SOÓS TIBOR

A telítetlen vegyületek hidroszililezési reakciói széles körben elterjedtek az irodalomban, hidrogéngázzal végrehajtott redukációs reakciók alternatívájaként szolgálnak. A redukálószer minden esetben szilícium-hidrogén kötéssel rendelkező vegyület, valamilyen szilán, melyeknek előnye a hidrogénnel szemben, hogy a redukálószer folyékony vagy szilárd halmazállapotú, ezért kezelhetősége könnyebb. Katalizátorként különféle Brønsted- és Lewis-savakat alkalmaztak, utóbbiak között nagy mennyiségben található átmenetifém-tartalmú katalizátorokat, ám ezek komoly hátránya, hogy azok gyakran egy specifikus molekulára vagy molekulacsoportra alkalmazhatóak. A fémet nem tartalmazó katalizátorok jóval kevesebbszer fordulnak elő, főleg bórvegyületek formájában. Piers és társai alkalmazták először a trisz(pentafluorfenil)-boránt szelektív hidroszililezési reakciókban (Piers, W.E. et al., J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 9440). Ez a vegyület meghatározó szerepet tölt be a frusztrált Lewis-párokkal történő katalitikus hidrogénezési reakciókban, ami csoportunk egyik fő kutatási területe. Korábbi munkánk során [1] olyan katalizátort készítettünk, melyben a sztérikus zsúfoltságot orto-helyzetű metilcsoportokkal megnöveltük a bórcentrum körül, így csökkentettük az esetleges melléreakciók lehetőségét. Ezt a katalizátort alkalmaztam oxovegyületek hidroszililezési reakcióiban.



Oxovegyületek hidroszililezése

A katalizátor segítségével a különböző oxofunkciós csoportok redukációját, illetve egymás mellett történő redukációját, α,β – telítetlen aldehidek szelektív 1,2-helyzetű hidroszililezését valósítottuk meg, illetve α,β – telítetlen ketonok szelektív 1,4-helyzetű hidroszililezését, ezáltal olyan szilil-enol étereket hoztunk létre, melyek további Lewis-sav katalizálta reakciók aktív intermedierjei lehetnek.

Irodalomjegyzék

1. Erős G, Mehdi H, Pápai I, Rokob TA, Király P, Tárkányi G, Soós Tibor
Expanding the scope of metal-free catalytic hydrogenation through frustrated Lewis pair design
ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, 49(37): 6559-6563 (2010)

Mintázatfelismerés és osztályozás az élelmiszerkémiában

HÉBERGER KÁROLY

A modern, többváltozós statisztikai módszerek rendkívül hathatós segítséget nyújthatnak az élelmiszerkémiában is. A fejlett analitikai módszerek (folytonos NMR, kapcsolt technikák: GC-MS, LC-MS stb.) rutinszerűen ontják a többváltozós adatokat. Ezek feldolgozását csak számítógépes programok segítségével tehetjük meg. Új elképzelés, ami már empirikusan bevált, hogy a növényekben vagy az állatok húsában előforduló több ezer metabolit egyedi azonosítása, minőségi és mennyiségi meghatározása nem szükséges, mivel ez sokváltozós statisztikai módszerek alkalmazásával helyettesíthető. A kutatások révén egy új tudományág keletkezett: a *metabolomika*.

Az előadásban összefoglalom a többváltozós statisztikai (kemometriai) módszerek néhány sikeres alkalmazását.

- Szűz olívaolajok osztályozása a földrajzi hely és a termelési év szerint is végrehajtható a következő módszerek alkalmazásával: lineáris diszkriminancia-analízis, parciális legkisebb négyzetek módszere, valószínűségi neuronhálók stb. A kemometriai módszerek előrejelző képességét is összehasonlítottuk [1].
- Szén, nitrogén és bór stabil izotóparányokat mérve pörköletlen kávék eredete (földrajzi hely) meghatározható főkomponens-elemzés segítségével [2].
- A fenol és metil-xantin tartalom mérésével a két fő kávéfajta (Arabica és Robusta) is elkülöníthető volt, valamint meghatározható volt a kontinens ahonnan származtak. [3].
- Felügyeletlen és felügyelt tanítású többváltozós módszerekkel el lehetett különíteni a természetben vadon előforduló és a tenyésztett halakat, sőt, azt az országot is meg tudtuk nevezni, ahol a tenyésztést végezték [4].
- A felügyeletlen tanítású többváltozós módszerekről egy kritikai összefoglaló cikket publikáltunk, mely elnyerte a legtöbbet idézett cikk elismerést (top cited article 2007-2009 Elsevier) [5].
- Tovább folytattuk szűz olívaolajok osztályozását NMR-ujjlenyomat segítségével és többváltozós statisztikai módszerekkel [6,7].

Irodalomjegyzék

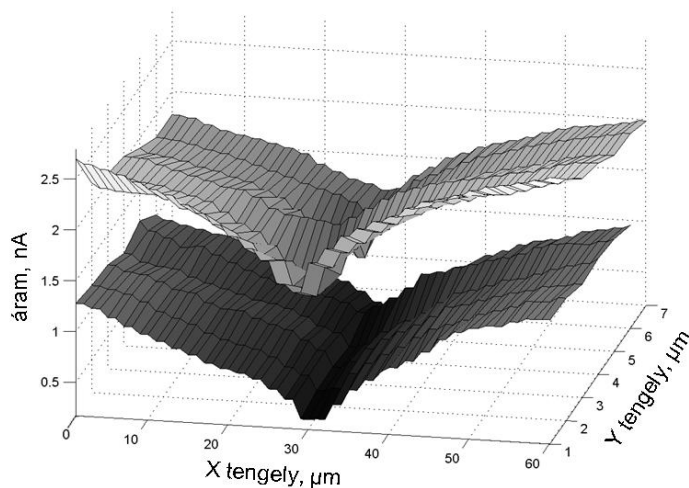
1. Rezzi S, Axelson DE, Héberger K, Reniero F, Mariani C, Guillou C
Classification of olive oils using high throughput flow ^1H NMR fingerprinting with principal component analysis, linear discriminant analysis and probabilistic neural networks
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 552: 13-24 (2005)
2. Serra F, Guillou CG, Reniero F, Ballarin L, Cantagallo MI, Wieser M, Iyer SS, Héberger K, Vanhaecke F
Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios
RAPID COMMUNICATION IN MASS SPECTROMETRY, 19: 2111-2186 (2005)
3. Alonso-Salces RM, Serra F, Reniero F, Héberger K
Botanical and geographical characterization of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): Chemometric evaluation of phenolic and methylxanthine contents
JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, 57: 4224-4235 (2009)
4. Rezzi S, Giani I, Héberger K, Axelson DE, Moretti VM, Reniero F, Guillou C
Classification of Gilthead Sea Bream (*Sparus aurata*) from ^1H -NMR lipid profiling combined with multivariate statistical analysis
JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, 55: 9963-9968 (2007)
5. Berrueta LA, Alonso-Salces RM, Héberger K
Supervised pattern recognition in food analysis [review]
JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, 1158: 196-214 (2007)
6. Alonso-Salces RM, Héberger K, Holland MV, Moreno-Rojas JM, Mariani C, Bellan G, Reniero F, Guillou C
Multivariate analysis of NMR fingerprint of the unsaponifiable fraction of virgin olive oils for authentication purposes
FOOD CHEMISTRY, 118: 956-965 (2010)
7. Alonso-Salces RM, Moreno-Rojas JM, Holland MV, Reniero F, Guillou C, Héberger K
Virgin olive oil authentication by multivariate analyses of ^1H -NMR fingerprints and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ data
JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, 58: 5586-5596 (2010)

Öngyógyító bevonatok vizsgálata pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal

PILBÁTH ARANKA, SZABÓ TAMÁS, TELEGDI JUDIT, NYIKOS LAJOS

A pásztázó elektrokémiai mikroszkópia A. J. Bard és W. Engstrom nevéhez fűződik, akik munkatársaikkal e technika fejlesztésében úttörő munkát végeztek a 80-as évek második felében. E technika Magyarországon kevés helyen áll rendelkezésre. A módszer hidat képez a makro- és nanoszkópikus vizsgálatok méretskálája között. Öngyógyító bevonatok vizsgálatára alkalmaztuk a pásztázó elektrokémiai mikroszkópot annak érdekében, hogy lokálisan feltérképezzük a lezajló folyamatok korai szakaszait.

Karcolásos tesztekét végeztünk epoxival, illetve epoxihoz kevert lenolaj-tartalmú mikrokapszulákkal bevont acéllemezeken. Ismeretes, hogy a sérülés mentén a mikrokapszulákból kiszabaduló lenolaj polimerizálódó védőréteget alakít ki a felületen. Ilyen öngyógyító bevonatok hatékonyságát vizsgáltuk 1 M nátrium-perklorát (NaClO_4) és 1 mM perklorosav (HClO_4) oldatban. A helyi sérülés környékén a fémoldódás és a katódos oxigén redukció mértéke azt mutatta, hogy a mikrokapszulás bevonat jelentős mértékben és spontán módon csökkentette mindkét említett folyamat sebességét, ezzel a bevonat öngyógyító hatását bizonyította.



Bevonatos, karcolt (20 μm széles) acélfelületen mért oxigénredukciós áram topografikus térképe 2 órával a karcolás után (felső ábra – mikrokapszula nélkül, alsó ábra – mikrokapszulával)

Irodalomjegyzék

1. Pilbáth A, Szabó T, Telegdi J, Nyikos L
SECM study of steel corrosion under scratched microencapsulated epoxy resin
PROGRESS IN ORGANIC COATINGS (benyújtva 2011)

Cseppfolyós motorhajtóanyag és kenőolaj alapanyag előállítása Fischer-Tropsch viasz katalitikus hidrokonzverziójával

BADARI ANDREA CECÍLIA, KOLLÁR MÁRTON, PÖLCZMANN GYÖRGY*, VALYON JÓZSEF

Ismeretes, hogy az 1920-as években kifejlesztett Fischer-Tropsch (FT) szintézis alkalmas fosszilis energiaforrások (szén, földgáz) és biomasza értékes üzemanyagokká alakítására. A dráguló kőolajárak miatt az FT-eljárás újra a figyelem középpontjába került. Szükség van olyan eljárás kifejlesztésére, amivel igény szerint a hosszú szénláncú FT-termékeket, kiváló minőségű cseppfolyós üzemanyaggá és/vagy kenőolaj alapanyaggá lehet alakítani. Az eljáráshoz bifunkciós heterogén katalizátort használnak, melyben a hidrogénező/dehidrogénező funkcióért nemesfém, az izomerizálásért és krakkolásért pedig Brønsted-sav aktív helyek felelősek.

Kísérleteinkhez mikropórusos Pt/H-Beta zeolitot, zeolitszerkezetű Pt/SAPO-11-et és mezopórusos Pt/Al-SBA-15 aluminoszilikát katalizátort használtunk. A hordozók savasságát kölcsönhatásukkal jellemeztük erős (piridin és NH_3) és gyenge bázisokkal (N_2). A katalitikus reakciókhoz átáramlásos, nagy nyomású mikroreaktort használtunk. A katalizátorok aktivitását azonos körülmények között hasonlítottuk össze n-hexadekán (C16) és az FT-viasz átalakítása során.

Az Al-SBA-15 és a SAPO-11 katalizátorok gyengébb Brønsted-savak, mint a zeolitok. A legalacsonyabb hőmérsékleteken, amelyeken a katalizátorok már aktivitást mutattak, a C16 reaktánsból túlnyomórészt egyszeresen és többszörösen elágazó C16 izomerek (i-C16) keletkeztek. Ez a reakcióhőmérséklet a gyengén savas katalizátorokon (Pt/Al-SBA-15 és SAPO-11) magasabb volt, mint a Pt/H-Beta katalizátoron. A legnagyobb i-C16 hozamot a Pt/Al-SBA-15 katalizátoron értük el, 300 °C-on.

Az FT-viaszból hasonló körülmények között keletkező termékek leginkább C14-nél hosszabb szénláncú izoparaffinok voltak, azonban 25 °C-kal magasabb hőmérsékleten már főleg C14-nél kisebb molekulatömegű, normál és elágazó szénláncú szénhidrogének képződtek.

*Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék, Veszprém

A Wacker-reakció heterogenizálása Pd/V₂O₅ katalizátorokon

BARTHOS RÓBERT, VALYON JÓZSEF

A Wacker-reakció szelektív oxidációs eljárás, melynek során katalitikus úton olefinekből aldehideket és ketonokat tudunk előállítani. Az eljárás a Wacker-Chemie és a Farbwerke Hoechst kutatóinak együttműködéséből született 1959-ben. Ők az etilén acetaldehiddé alakítását valósították meg homogén katalitikus körülmények között. Etilén/levegő (oxigén) elegyét buborékolatták keresztül PdCl₂ és CuCl₂ sósavas oldatán. A reakció első lépése a vízmolekulák nukleofil támadása a Pd²⁺-ionokhoz koordinálódott etilénmolekulával szemben, melynek során a Pd²⁺-ionok Pd⁰-vá redukálódnak. A következő lépésben a Cu²⁺-ionok a palládiumot visszaoxidálják Pd²⁺ állapotba. A katalitikus ciklus záró lépésében az oxigén a Cu⁺-iont Cu²⁺-ionná oxidálja. A homogén fázisú oxidációnak azonban számos kedvezőtlen vonása van. Így például a reakcióközeg erősen korrozív, nemkívánatos klórozott szénhidrogén melléktermékek képződhetnek, az alkének kis oldhatósága hátrányos a reakciósebességet tekintve, nehézségekbe ütközik a termékek elválasztása a reakcióelegytől, stb. Az említett nehézségek kiküszöbölése céljából jelentős erővel kutatják a folyamat heterogén katalitikus megvalósításának lehetőségét. A témához fűződő szakirodalom eddig az Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, különféle zeolit, valamint aktív szén hordozóhoz kötött Pd/V₂O₅ és Pd/Cu redoxrendszerek vizsgálatáról számolt be.

Kézenfekvő, hogy egy hatásos redoxi-rendszer kialakulásához elengedhetetlen a Pd és a segédkatalizátor (V₂O₅ vagy Cu²⁺/Cu⁺) közvetlen kapcsolódása. Homogén katalitikus rendszerekben ez a követelmény könnyen teljesül, míg a heterogén katalizátoroknál csak a katalizátor-előállítás tudatos és célszerű irányítása révén teljesülhet.

Kutatásunk során új, aktív, heterogenizált Wacker-katalizátor előállítását tűztük ki célul. Négyféle katalizátort készítménnyel kísérleteztünk, melyekben a palládiumot V₂O₅-ra, VO_x-nanocsőre, valamint Cu²⁺- vagy VO²⁺-ionokkal ioncserélt VO_x-nanocsővekre vittük fel. Összehasonlításként vizsgáltuk a Pd/V₂O₅/γAl₂O₃-ot is. A katalizátorokat termogravimetriás, röntgendiffrakciós, pásztázó elektronmikroszkópos, valamint BET-felület mérésekkel jellemeztük. Tesztreakcióként az etilén parciális oxidációját vizsgáltuk, állóágyas, átáramlásos reaktorban, atmoszférikus nyomáson.

Módszerünkkel sikerült a palládiumot nanorészecske formában felvinnünk a VO_x-nanocsővek felületére. A rézzel ioncserélt VO_x-nanocsővek kivételével az összes katalizátor aktívnak bizonyult az etilén Wacker-oxidációs átalakításában. Kimutattuk, hogy a réz- vagy vanadilkation-bevitel hatására jelentősen javult a VO_x-nanocsővek hőstabilitása. A legnagyobb acetaldehid szelektivitásokat a V₂O₅, valamint a VO_x-nanocső hordozós katalizátorokon értük el.

Új, In,Ni/Al₂O₃ katalizátor biomassza eredetű karbonsavak szelektív hidrogénezésére alkoholokká

ONYESTYÁK GYÖRGY, HARNOS SZABOLCS, KALLÓ DÉNES

Az élelmiszerként, takarmányként nem hasznosítható biomassza egyre kívánatosabb megújuló nyersanyag és energiaforrás. Feldolgozásának célja: értékesebb anyagok, vegyi termékek, illetve üzemanyagok gazdaságos előállítása. Az alkalmazott technológiák kémiai, biokémiai és termokémiai eljárásokat, valamint ezek alkalmas kombinációit valósítják meg. A jóval változatosabb szerkezetű molekulákat feldolgozó biofinomítók létrehozásához még rengeteg fejlesztő munkára van szükség, hogy hasonló költséghatékonysággal működjenek, mint a kémiailag sokkal egyszerűbb fosszilis nyersanyagokat átalakító hagyományos üzemek. Fontos irányelv, hogy az energiahordozó termékek értékét nagymértékben növeli, ha ezek alkalmasak a tárolt kémiai energia gazdaságos szállítására.

Már számos hatékony módszer kialakult, melyekkel a biomasszában lévő változatos óriásmolekulákat kisebb, a katalitikus eljárásokban jobban kezelhető építőkövekké lehet bontani. Döntő kérdés, hogy ilyen lehetséges kulcsintermedierek közül melyeket választjuk az úgynevezett platform vagy kiindulási molekuláknak. A biomasszát lebontó eljárások közül több, gazdaságosan a karbonsavak termelése felé vezethető (pl. MixAlco eljárás stb.). Emiatt kiemelkedő fontosságú a karboxilcsoportok redukciójának, az alkoholok képzésére irányuló szelektív heterogén katalitikus hidrogénezési folyamat katalizátorainak a kutatása.

Újdonságnak számító, In-tartalmú redukzív katalizátoraink hatékonyságának vizsgálata és összehasonlítása ismert katalizátorrendszerekkel az oktánsavnak, mint közepes lánc-hosszúságú modellvegyületnek, átáramoltatásos csőreaktorban történő hidrogénezésével történt 21 bar nyomáson és 240-360 °C hőmérséklet tartományban. Az ismert hidrogénező katalizátorok közül a Ni/Al₂O₃ katalizátor példáján bemutatva megállapítható, hogy az In₂O₃ egyszerű porításos összekeveréssel adalékolva, drasztikus változást eredményez. Az indium fém megjelenése a fémes nikkellel az aktivitás megnövekedését és e magasabb szinten annak gyors állandósulását eredményezi, s mindemellett a termékeloszlás is gyökeresen megváltozik. Az alkoholhozam nemcsak az itt teljesen visszaszoruló paraffinok rovására növekszik meg, hanem annak legalább duplájára nő. Az új, kétfémes In,Ni/Al₂O₃ kompozitban InNi₂ ötvözet fázis jelenléte mutatható ki, mely alakulat a mechanizmusváltást eredményezheti, a karbonsav hidrodekarbonilezése helyett a reakciót a lépésről lépésre történő hidrogénezés, azaz az alkoholt eredményező reakcióúra vezetve. E minta sokkal

aktívabbnak bizonyult, mint a hagyományos ipari Adkins-katalizátor (72 % CuCr_2O_4 és 28 % CuO), azaz a hőmérséklet függvényében vizsgálva az átalakulást, alacsonyabb értékeknél és szűkebb tartományban érhető el a teljes átalakulás.

Az indium-oxid sokkal alacsonyabb hőmérsékleten (már $<400\text{ }^\circ\text{C}$) teljesen redukálódik, szemben a NiO -dal. Továbbá az indium fém alacsony olvadáspontja ($156,4\text{ }^\circ\text{C}$) miatt, elképzelhető teljes eloszlása a hordozó felületén, ami a savas helyek inaktiválásának útján, az alkohol dehidratálódását olefinné vagy éterré akadályozhatja meg igen nagy alkoholszelektivitást eredményezve, s a másodlagos termékek képződését kizárva.

Irodalomjegyzék

1. Harnos Sz, Onyestyák Gy, Valyon J, Hegedűs M, Károly Z
Selective reduction of caprylic acid to octanol over Cu and InCu/aluminosilicate catalysts
In.: Proceedings of the 10th Pannonian International Symposium on Catalysis
(Eds. M. Derewinski, B. Sulikowski, A. Wegrzynowicz), Polish Zeolite Association, 2010, pp 334-341.
2. Harnos Sz, Onyestyák Gy, Barthos R, Károly Z, Valyon J
Selective reduction of acetic acid over Cu and Cu_2In nanoclusters supported on destructed zeolites
In.: Proc. CATBIOR 2011 Spain, Facultad de Ciencias de la Universidad de Malaga, 2011, pp 819-824.
3. Onyestyák Gy, Harnos Sz, Kalló D
Improving the catalytic behavior of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by indium in reduction of carboxylic acid to alcohol
CATALYSIS COMMUNICATIONS, 16: 184-188 (2011).
4. Harnos Sz, Onyestyák Gy, Kalló D
Bio-gasoil from sunflower oil over partly reduced catalysts
JOURNAL OF FUEL PROCESSING TECHNOLOGY (benyújtva)
5. Harnos Sz, Onyestyák Gy, Kalló D
Sunflower oil hydroconversion to bio-gasoil over non-pyrophoric Raney-type Ni-catalyst
FUEL (benyújtva)

Kétdimenziós lipidszerveződések előállítása, jellemzése és biomembrán modellként történő alkalmazása

KESZTHELYI TAMÁS, HOLLÓ GÁBOR

Az élő sejtek citoplazmáját sejtmembrán veszi körül, ami fizikailag elválasztja a sejt belüli alkotókat a sejt külső környezettől, azonban lehetővé teszi a környezettel való anyag- és információcserét. A sejtmembrán felépítésének és működésének minél pontosabb megértése elengedhetetlen ahhoz, hogy pontos diagnosztikai és mellékhatásoktól mentes, minimális hatóanyagot igénylő terápiás eljárások legyenek kidolgozhatók.

A sejtmembrán elsődleges építőkövei a foszfolipidek. Ezek a természetükénél fogva biokompatibilis molekulák a biotechnológiai alkalmazások ígéretes anyagai.

Liposzómákat – önszerveződött háromdimenziós lipid képződményeket – széles körben használnak kozmetikai célokra, és ezek gyógyszerhordozóként történő alkalmazásra is intenzív kutatások folynak. Ugyancsak számos lehetséges biotechnológiai alkalmazását javasolták már a különböző hordozós lipid rétegeknek – kétdimenziós lipid nanoszerkezeteknek – is, az egyszerű biokompatibilis bevonatoktól egészen a lipid kettősréteg alapú specifikus bioszenzorokig. Az ilyen potenciális gyógyszerhordozók vagy bioszenzorok szerkezetének és környezetükkel való kölcsönhatásainak megismerése elsődleges fontosságú a fejlesztés sikeréhez.

Munkánk során olyan természetes és mesterséges kétdimenziós lipidszerveződések kémiai és fiziko-kémiai tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozunk, melyek modellként szolgálhatnak a sejtmembrán működésének megértéséhez, liposzómás gyógyszerhordozók és bioszenzorok tervezéséhez. Kutatásainkkal e kétdimenziós lipidszerveződések és változatos kémiai anyagok, polimerek, kolloidok közötti kölcsönhatásokat is igyekszünk feltárni.

A lipidszerveződések három típusát alkalmazzuk modellként: oldatfelszínre terített Langmuir monorétegeket, szilárd hordozós monorétegeket valamint hordozott lipid kettősrétegeket. A lipidfilmek szerkezetét és kölcsönhatásait tenziometriával, felületspecifikus rezgési spektroszkópiával és pásztázó tűszondás mikroszkópiával jellemezzük. A kísérleteket molekuladinamikai szimulációk egészítik ki.

Előadásunkban jellemző példákon keresztül bemutatjuk kutatómunkánk eddig elért eredményeit, amelyek hozzájárulhatnak a membránszerkezet és -működés egyes részleteinek jobb megértéséhez, valamint segítséget nyújtanak orvosbiológiai alkalmazások fejlesztéséhez.

A Tris puffer-rendszer hatása a DPPC/víz modellmembrán szerkezetére

KARÁCSONY ZSUZSANNA, MIHÁLY JUDITH, BÓTA ATTILA

A modellmembrán rendszerek a bonyolult sejtmembránok megértését szolgálják. Ennek fényében a kétkomponensű (lipid/víz)-rendszerekben idegen molekulák – ionok, puffer-molekulák, hatóanyagok, fehérjék – hatására létrejövő effektusok vizsgálata nagy jelentőségű. A pufferek típusa, koncentrációja befolyásolhatja az alaprendszer fizikai, fizikokémiai tulajdonságait. Ezek a változások alapvető fontosságúak bármilyen összetett rendszer sajátosságainak megértésében.

A dipalmitoil-foszfatidilkolinból (DPPC), amely az emberi sejtek membránjának egyik fő összetevője, és vízből felépülő liposzóma-rendszerek szerkezeti tulajdonságait tanulmányoztuk különböző koncentrációjú Tris-pufferben. A liposzómák kettősrétegei a modellrendszerben multilamelláris rétegekben rendeződnek gömbszimmetrikusnak tekinthető formában.

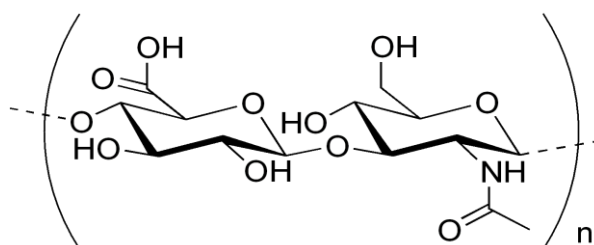
A szerkezeti változások nyomonkövetésére kiválasztott vizsgálati módszerek széles méretskálán (atomi mérettől a mikrométerig) adnak információt. A differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) méréseket a foszfolipidek fázisátmeneti hőmérsékletének és entalpiaváltozásának meghatározására használtuk. A kisszögű röntgenszórás (SAXS) eredményeiből a rétegszerkezet változásai, míg a nagyszögű röntgenszórás (WAXS) mérésekből az adott síkban hexagonális rácsba rendeződő lipidek távolsága (az alcella rácsállandója) állapítható meg. A rendszer fázisállapotainak megfelelő hőmérsékleteken (26°C, 38°C, 46°C) kapott eredmények az egyes fázisokban rétegszerkezet-változásokat mutatnak, melyek a puffer-rendszer ionjainak hatására következnek be. A molekuláris szintű kölcsönhatásokat – a karakterisztikus csoportok rezgéseiben létrejövő változások alapján – infravörös spektroszkópiával (ATR-FTIR) módszerrel követtük. A hőmérséklet függvényében felvett spektrumok a vizsgált liposzóma-rendszerek fázisátalakulásairól, a láncregiókat, illetve a fejcsoportokat érintő változásokról adnak információt.

A különféle módszerekkel kapott eredmények azt mutatják, hogy a széleskörűen használt Tris-puffer perturbációt okoz a DPPC/víz rendszer szerkezetében. A perturbáció mértéke és jellege függ a pufferoldat koncentrációjától, illetve csökkenthető a lipidmembrán ozmotikus egyensúlyának biztosításával (ionkoncentráció pufferelése NaCl-dal).

A hialuronsav vizsgálata

KREMMER TIBOR, BÓTA ATTILA, VARGA ZOLTÁN, WACHA ANDRÁS, MIHÁLY JUDITH,
SZIGYÁRTÓ IMOLA CSILLA, PÁLMAI MARCELL, ILLÉS JÁNOS*, FORRAI ERIKA*

Kitüntetett élettani szerepe és egyre szélesedő gyógyászati alkalmazása miatt a hialuronsav (HA) szerkezetének vizsgálata és analízise az utóbbi évtizedekben az érdeklődés előterébe került (H.G. Garg and C.A. Hales (Eds) Chemistry and Biology of Hyaluronan. Elsevier, Oxford. 2004). A viszonylag egyszerű szerkezetű HA negatív töltésű, erősen hidratált, polidiszperz (50-5000 KDa) lineáris glikozaminoglikán biopolimerek az élő szervezet ubiquiter összetevői és szöveti organizátorai.



A hialuronsav diszacharid alegységének szerkezete

A jelenlegi kutatások egyrészt a HA élettani hatásainak szempontjából alapvetően fontos intermolekuláris kölcsönhatások vizsgálatára, másrészt a természetes eredetű HA tisztítására és gyógyászati célokra (kozmetikumok, szemlencse, ízületi folyadék pótlása), illetőleg gyógyszerek célba juttatására (drug delivery) alkalmazható termékek előállítására és jellemzésére irányulnak.

Munkánk során különböző természetes eredetű HA-minták molekulaméret szerinti elválasztására és tömegeloszlásának jellemzésére kereskedelmi referenciavegyületek alkalmazásával preparatív és analitikai folyadékkromatográfiai módszereket vezetünk be. Megállapítottuk, hogy a HA preparatív elválasztására és tisztítására elsősorban a Sepharose CL-2B (-4B) makropórusos gélfázisú oszloptöltetek, míg analitikai célra a polisztirol-divinilbenzol kopolimer alapú PLaquagel-OH-típusú kromatográfiai oszlop töltetek az alkalmasak.

Kisszögű szinkrotron röntgenszórással és kisszögű neutronszórással (SAXS és SANS) vizsgáltuk a hialuronsav szerkezetében a különböző ellenionok, illetve pH-viszonyok mellett bekövetkező változásokat. A hialuronsav-minták szerkezetének és viszkoelaszticitásának

összefüggését oszcilloviszkozimetriával tanulmányoztuk. Az erősen savas (pH: 2,5) körülmények között kialakuló és különleges viszkoelasztikus tulajdonságokkal rendelkező állapot (putty state) szerkezeti jellemzését szórásos módszerrel végeztük el.

Megállapítható, hogy az általunk alkalmazott elválasztástechnikai és fizikai-kémiai módszerek alkalmasak a további vizsgálatokban a különböző HA-termékek elválasztására, tisztítására és móltömeg eloszlásának, valamint finom szerkezetének felderítésére.

* Richter G. Gyógyszervegyészeti Gyár, Budapest

Mangántartalmú komplex enzimutánczó tulajdonságainak vizsgálata

SZIGYÁRTÓ IMOLA CSILLA, SZABÓ LÁSZLÓ, SIMÁNDI LÁSZLÓ

Az élő szervezetben létfontosságú szerepet töltenek be a mangántartalmú oxidoreduktáz enzimek. Ezek néhány képviselője a mangántartalmú szuperoxid dizmutáz, kataláz, peroxidáz és katechol oxidáz.

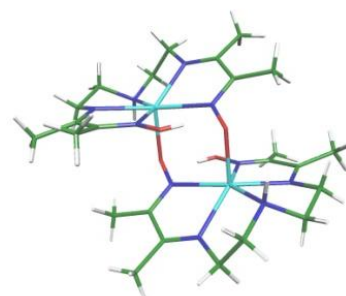
A katechol-oxidáz és a fenoxazinon-szintetáz enzimek funkcionális modellezését kobalt-, vas-, valamint mangán(II) komplexekkel metanolos közegben korábban már részletesen tanulmányoztuk [1,2].

Vizsgálatainkat kiterjesztettük egy katecholamin származékra, az adrenalinra, mint modellszubsztrátra, karbonát pufferben.

Megállapítottuk, hogy az adrenalin oxidációjának sebessége a dioximáto-mangán(II)komplex (1. ábra) hatására jelentősen megnő. A kinetikai viselkedés összhangban van a feltételezett reakció-mechanizmussal, amelyben a sebességmeghatározó lépése a terner katalizátor-dioxigén-szubsztrátum komplex

bomlása adrenokróm végterméket eredményezve [3].

Az élő szervezetben végbemenő oxidációs reakciók melléktermékeként reaktív oxigén származékok (ROS: szuperoxid gyök-anion, hidroxilgyök, stb.) és hidrogén-peroxid keletkezik. A szuperoxid-dizmutáz a szuperoxid-ion oxigénné és hidrogén-peroxiddá történő diszproporcionálódását katalizálja. A kataláz enzim a hidrogén-peroxid bomlását gyorsítja. Megállapítottuk, hogy a mangán(II)komplex foszfát pufferben gyorsítja a hidrogén-peroxid bomlásának sebességét. Részletes kinetikai vizsgálatokat végeztünk és követtük a hidrogén-peroxid bomlását 240 nm-en, a kiindulási katalizátor és szubsztrátum koncentrációjának függvényében.



Dioximáto-mangán(II)komplex dimer szerkezete

Köszönetnyilvánítás: Ez a munka az OTKA K60241 anyagi támogatásával készült.

Irodalomjegyzék

1. Szigyártó ICs, Simándi TM, Simándi LI, Korecz L, Nagy N
A functional phenoxazinone synthase model based on dioximatomanganese(II). Kinetics and mechanism of the catalytic oxidation of 2-aminophenols by dioxygen
JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A:CHEMICAL, 251: 270-276 (2006)
2. Simándi TM, May Z, Szigyártó ICs, Simándi LI
Hydrogen atom *vs* electron transfer in catecholase-mimetic oxidation by superoxometal complexes. Deuterium kinetic isotope effects
DALTON TRANSACTION, 365-368 (2005)
3. Szigyártó ICs, Szabó L, Simándi LI
Kinetic studies on the oxidation of epinephrine catalyzed by manganese(II) complexes
JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY (benyújtva)

Metanol fotokatalitikus reformálása átmeneti fémekkel módosított TiO₂ katalizátorokon

SZIJÁRTÓNÉ MAJRIK KATALIN, TOMPOS ANDRÁS

A megújuló energiaforrások időben és térben szakaszosan állnak rendelkezésre, ami az energia megfelelő tárolását teszi szükségessé. Az egyik lehetséges forráskönyv szerint a kémiai formában történő energiátárolás hidrogénben történhet. Minden megújuló energia a napnak köszönheti létét. Kutatómunkánk során a nap sugárzásában rejlő energiát közvetlenül használjuk a hidrogén előállítására. Célunk a látható fény tartományában működő fotokatalizátorok tervezése, amelyek víz fotokatalitikus bontásával vagy metanol fotokatalitikus reformálásával hidrogént tudnak fejleszteni. Ismeretes, hogy a hidrogén nagy hatásfokkal tüzelőanyag-cellákban alakítható át elektromos energiává.

Hidrotermális és szol-gél szintézist alkalmaztunk nagy fajlagos felületű és kristályos szerkezetű TiO₂-alapú vegyes-oxidok előállítására. A hidrotermális szintézist mikrohullámú sugárzással segítettük elő, amivel sikerült az irodalomban közölt szintézisidőt több nagyságrenddel csökkenteni. A nagy átteresztő képességű berendezésekben számos módosító (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Cr, Sn) alkalmazása és vizsgálata vált lehetővé, amelyek koncentrációját a vegyes-oxidban több szinten is vizsgáltuk. Ko-katalizátorként Pt-t vittünk fel a félvezetőkre. A katalizátorok jellemzésére TEM, UV-VIS, XRD és BET-méréseket, valamint fotokatalitikus vizsgálatokat végeztünk.

Bár a hidrotermális szintézissel előállított módosítatlan TiO₂-n csekély hidrogénfejlődést (5 ml/h g_{kat}) tapasztaltunk, a szol-gél technikával előállított mintákon ennek többszöröse képződött (30 ml/h g_{kat}). Az eredmények arra utalnak, hogy a minták fajlagos felülete, kristályos fázisaiban a rutil/anatáz arány, az amorf szerkezetek mennyisége, valamint a módosító mennyisége és minősége alapvetően befolyásolta hidrogénfejlődés mértékét. A hidrotermális szintézissel nagy fajlagos felületű, de kevésbé kristályos minták jöttek létre, mint a szol-gél szintézis eredményeként.

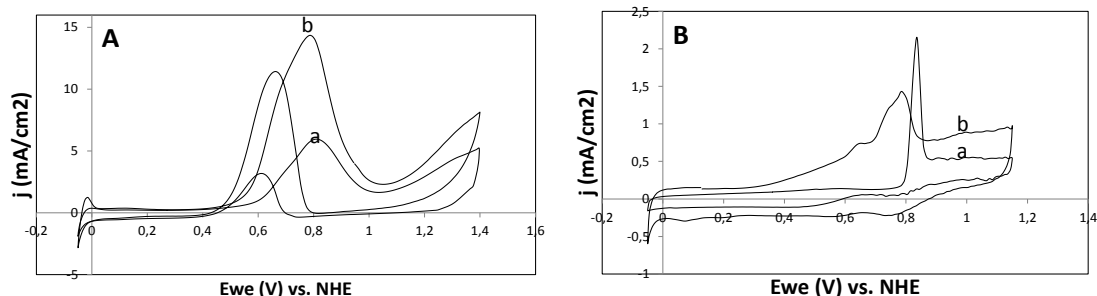
PEM tüzelőanyag-cellák CO-toleráns anód elektrokatalizátorainak tervezése

GUBÁN DOROTTYA, TOMPOS ANDRÁS

A metanol elektrooxidációs reakciója (MOR) során melléktermékként CO keletkezik, ami mérgezi a Pt katalizátort. Ha ónnal módosítjuk a platinát, akkor az alábbi reakcióegyenletek szerint képes oxidálni az adszorbeálódott CO-t:



SnPt ötvözetek kialakítása egyrészt i) biztosítja az ón és a Pt atomi közelségét, ami a (3) reakció lejátszódásának előfeltétele, másrészt ii) az ötvözetfázis megvédi az ónt a kioldódástól a tüzelőanyag-cellákban lévő savas közegben. A platina ónnal történő módosítására az ón-tetraetil, valamint a Pt felületén kemisorbeált hidrogén közötti irányított felületi reakcióval kerül sor. Összhangban a leginkább elfogadott mechanizmussal, a számos SnPt-ötvözet közül a Pt₃Sn ötvözet fázis mutatja a legnagyobb MOR-aktivitást. A katalizátor fázisainak összetételét a szintézis körülményeinek megfelelő beállításával befolyásolhatjuk. Optimalizáltuk a szintézis hőmérsékletét, időtartamát, a H₂-nyomást, a Sn(C₂H₅)₄ prekursor vegyület mennyiségét, illetve a hidrogénben történő magas hőmérsékletű kezelés körülményeit. Az SnPt/C-mintákat ciklikus voltammetriával és XRD-, XPS- valamint ICP-mérésekkel jellemeztük. Az 1. ábra szerint a legjobb katalizátor aktivitása a MOR és CO oxidációs reakcióban megnőtt a módosítatlan Pt/C-katalizátoréhoz képest. XRD-mérések alapján az ónkomponens a Pt₃Sn és Pt_xSn_y szilárd oldatfázisban található meg a katalizátoron, egy része pedig amorf SnO_x-ként a SnPt kétfémes szemcsékkel van szoros kapcsolatban.



MOR (A) és CO (B) oxidáció a) a Pt/C és a b) SnPt/C katalizátoron

Szén-monoxid és víz kölcsönhatása ionbombázással módosított Au(111) felületen

PÁSZTI ZOLTÁN, HAKKEL ORSOLYA, KESZTHELYI TAMÁS, TOMPOS ANDRÁS, GUCZI LÁSZLÓ

Egy összetett katalitikus rendszer működésének megértéséhez nagyon hasznos az olyan modellrendszerek tanulmányozása, melyek rendelkeznek a valódi katalizátorok szerkezeti sokszínűségével, ugyanakkor vizsgálhatóak a felületkutatás jól bevált eszközeivel. Az arany, melynek oxidhordozós nanorészecske formában mutatott jelentős katalitikus aktivitása régóta foglalkoztatja a tudományos közösséget, jó példát ad ennek a megközelítésnek a létjogosultságára.

Korábbi kísérleteinkben a szén-monoxid adszorpciós tulajdonságait tanulmányoztuk Au(111) egykristály felületen. Kimutattuk, hogy a kriogenikus hőmérsékleteken lezajló adszorpció előfeltétele az eredetileg sima felület kisenergiás ionbombázással történő feldurvítása. Adszorpciós helyként a felületmódosítás által létrehozott nagyszámú lépcsőt azonosítottuk.

A jelen előadásban bemutatandó kísérletek során a durvított felületen található szénmonoxid adszorbeátumok kölcsönhatását tanulmányoztuk molekuláris oxigénnel, illetve vízzel fotoelektron-spektroszkópia (XPS, UPS) és összegfrekvencia-keltési spektroszkópia (SFG) segítségével.

Kimutattuk, hogy – hasonlóan a sima Au(111) felülethez – az ionbombázott felület sem adszorbeálja az oxigént a számunkra elérhető kísérleti körülmények között, így az oxigén jelenléte nem gyakorol hatást a CO-adszorbeátumok viselkedésére.

Megállapítottuk, hogy a víz 110-120 K hőmérsékleten molekulárisan adszorbeálódik mind a sima, mind pedig a durvított Au(111) felületre. A deszorpcióra mindkét felületről 150 K körüli hőmérsékleten kerül sor. Disszociációra utaló jelet egyik felület esetében sem figyeltünk meg. A durvított felületen jelenlevő 1-2 monorétegnyi víz megakadályozza a szén-monoxid adszorpcióját, ugyanakkor a felület szén-monoxiddal való telítése nem változtatja meg érdemben a víz adszorpcióját. A szén-monoxid rezgési spektrumát látványosan befolyásolja a víz jelenléte, ami a CO és a H₂O molekulák között kialakuló hidrogénkötéssel értelmezhető.

Az előadásban az eredményeket az aranykatalizátoron lejátszódó szén-monoxid oxidáció mechanizmusának szempontjából is értékeljük.

Irodalomjegyzék

1. Hakkel O, Pászti Z, Berkó A, Frey K, Guzzi L
In situ sum frequency generation vibrational spectroscopy study of CO adsorption on Au surfaces promoted by Ar⁺ sputtering and FeO_x additives
CATALYSIS TODAY, 158: 63-68 (2010)
2. Pászti Z, Hakkel O, Keszthelyi T, Berkó A, Balázs N, Bakó I, Guzzi L
Interaction of carbon monoxide with Au(111) modified by ion bombardment: A surface spectroscopy study under elevated pressure
LANGMUIR, 26: 16312-16324 (2010)
3. Guzzi L, Beck A, Benkó T, Pászti Z
Gold catalysis: Particle size or promoting oxide morphology?
MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1351 (2011)

Ezüst nanorészecskék alkalmazása felületerősített Raman-térképezésben

FIRKALA TAMÁS, VAJNA BALÁZS*, FARKAS ISTVÁN*

Nemesfém nanorészecskéket gyakran használnak spektroszkópiai és egyéb analitikai célokra. Korábbi kutatásaink során sikeresen alkalmaztunk ezüst-kolloid oldatokat felületerősített Raman-spektroszkópiában (SERS), majd a módszert kiterjesztettük a Raman-térképezés területére.

A felületerősített Raman-spektroszkópia lényege, hogy bizonyos próbamolekulák oldatát – jelen esetben ezüst-kolloid oldatával keverve – a molekulák adszorbeálódnak a nanorészecskék felületén, ennek következtében erősen polarizálódnak, és a Raman-spektrométer jelét több nagyságrenddel felerősítik. Így az említett vegyületek akár nanomólos koncentrációban is detektálhatók, míg fém nanorészecskék hiányában már jóval kisebb koncentrációban sem lennének azonosíthatók.

A Raman-térképezés folyamán egy adott felület pontonkénti végigpásztázása történik Raman spektrométerrel. Munkánk során tabletták felületét vizsgáltunk, a tablettában lévő gyógyszerhatóanyag felületi eloszlásának meghatározása céljából. Ha a hatóanyag felületi koncentrációja egy bizonyos küszöbérték alá kerül, akkor normál Raman-térképezéssel már nem vizsgálható a hatóanyag felületi eloszlása.

A felületerősített Raman térképezéshez aspirin – laktóz monohidrát modelltablettákat készítettünk, amelyek hatóanyaga jól adszorbeálódik ezüst nanorészecskék felületén. A modelltabletta felületét ezüstkolloiddal vontuk be, így a hatóanyag felületi eloszlását abban az esetben is jó közelítéssel tudtuk meghatározni, amikor az aspirin felületi koncentrációja a normál Raman mérés számára észlelhetetlen tartományba került.

Megfigyeléseink alapot adhatnak a módszer gyakorlati alkalmazásának kiterjesztéséhez, a kereskedelmi forgalomban lévő készítmények vizsgálatához, illetve illegális készítmények előállítási technológiájának meghatározásához.

*Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Nanocsövek felületén kialakított rétegek vastagságának meghatározása XPS intenzitásokból

MOHAI MIKLÓS, BERTÓTI IMRE

A nanoanyagok felületmódosításával napjainkban számos kutató foglalkozik. A módosítások kvantitatív követése elméleti és gyakorlati szempontból is nagy jelentőségű.

A nanocsöveket, különleges morfológiájuknak és fizikai-kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően, számos területen (nanotechnológia, elektronika, optika és az anyagtudomány egyéb területei) alkalmazzák. A nanocsövek felületmódosítása, így reaktív csoportok bevitele (pl. gyógyszerhordozóknál) vagy bevonása védelem céljából (pl. erősítő adalékok polimerekben vagy modern műszaki kerámiákban), a legtöbb alkalmazás esetében elkerülhetetlen. Az ilyen esetekben lényeges a módosított vagy leválasztott réteg vastagságának ismerete. Ismert összetételű rétegek esetén azok vastagsága a röntgenfotoelektron-spektrumokból mért intenzitásokból meghatározható. Ha az általánosan használt egyszerű sík modellt alkalmazzuk, az a réteg vastagságának jelentős túlbecsléséhez vezet, mivel görbült felületek, így a nanocsövek, esetében a tényleges rétegvastagság (az analizátor irányából nézve) pontról pontra változik a cső átmérője mentén. Nem alkalmazható az általunk régebben kifejlesztett hengermodell sem: nanocsövek esetén ugyanis nincs „tömbi” vastagságú anyag, mivel a cső fala általában elég vékony ahhoz, hogy a fotoelektronok áthatoljanak rajta.

Ezért új modellt fejlesztettünk ki a nanocsövek felületén lévő rétegek vastagságának meghatározására, amely figyelembe vesz számos, egymáson véletlenszerűen elhelyezkedő nanocső sorból származó XPS intenzitást. A modell alkalmazható módosított felületű csövek, mind pedig a rájuk leválasztott rétegek esetén is. A modell használhatóságát rádiófrekvenciás és egyenfeszültséggel gyorsított nitrogénplazmában kezelt, többfalú szén nanocsövek külső rétegeinek módosítása kapcsán mutatjuk be és igazoljuk.

A számítások az új modellel kényelmesen elvégezhetők az XPS MultiQuant program legújabb verziójával (7.0).

Irodalomjegyzék

1. Mohai M, Bertóti I
Calculation of layer thickness on nanotube surfaces from XPS intensity
SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS (2012) (nyomdában)
2. Bertóti I, Mohai I, Mohai M, Szépvölgyi J
Surface modification of multi-wall carbon nanotubes by nitrogen attachment
DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 20: 965-968 (2011)
3. Mohai M, Mohai I, Sebestyén Z, Gergely A, Németh P, Szépvölgyi J
Surface characterisation of boron nitride layers on multiwall carbon nanotubes
SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, 42: 1148-1151 (2010)
4. Mohai M
XPS MultiQuant: Multimodel XPS quantification software
SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, 36: 828-832 (2004)
5. Mohai M
XPS MultiQuant for Windows user's manual (version 7.0)
Budapest, 2011; <http://www.chemres.hu/aki/XMQpages/XMQhome.htm>

Nitrogéntartalmú polimerek katalitikus hőbomlása zeolitok jelenlétében

BOZI JÁNOS, BLAZSÓ MARIANNE

Az egyik leginkább kutatott polimer-újrahasznosítási eljárás a pirolitikus – azaz inert atmoszférában történő – hőbontás. A hulladékká vált elektromos és elektronikai eszközök, valamint az autórongsok műanyag alkotói közt számos nitrogéntartalmú polimer található (pl. ABS, poliamidok, poliuretánok). Ezeknek a polimereknek a hőbomlása során számos, környezetre káros vegyület is képződik, továbbá a termékelegyek illékonysági tartománya sok esetben igen széles.

Jól megválasztott katalizátorok alkalmazásával lehetőség van a pirolízis során képződő nemkívánatos bomlástermékek módosítására, vagy akár teljes eliminálására. Katalizátorok révén a pirolízis illékonysági tartománya, továbbá a pirolízis hőmérséklete is gyakran csökkenthető. A katalitikus pirolízis ezért alkalmas lehet a nitrogéntartalmú polimerek újrahasznosítására.

Munkánk során nitrogéntartalmú polimerek (poliamidok és poliuretánok) és savas zeolitikatalizátorok (ultrastabilizált HY és NH_4NaY) különböző arányú keverékét 500 °C-on pirolizáltuk gázkromatográf-tömegspektrométerhez *on-line* kapcsolt mikropirolizátorban.

Célul tűztük ki a különböző arányú zeolit-polimer keverékek pirolízistermékekeinek azonosítását, továbbá a vizsgált polimerek katalitikus pirolízise során végbemenő fontosabb kémiai reakciók felderítését.

A pirolízis során képződő termékek minőségéből és mennyiségéből következtethetünk a végbemenő kémiai reakciókra. A mérési adatok alapján megállapítható, hogy a katalizátor-polimer arány nagymértékben befolyásolja a termékösszetételt.

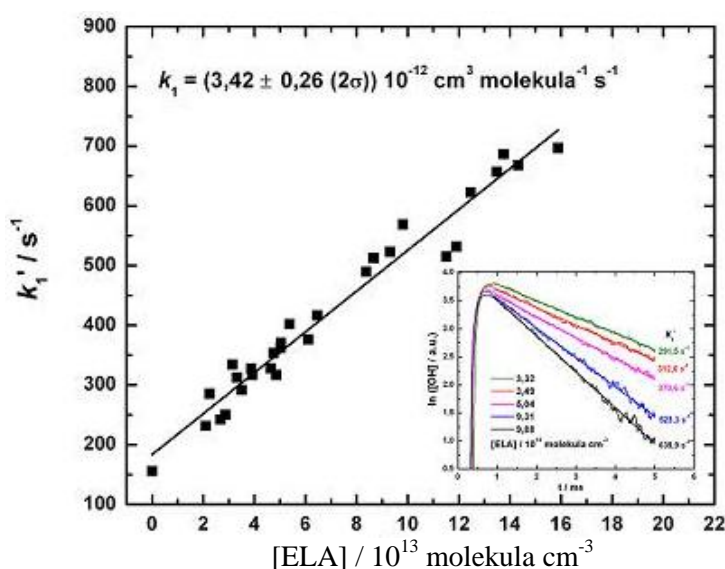
A katalizátort kisebb arányban tartalmazó keverékek esetében azt tapasztaltuk, hogy olyan hőbomlástermékek és hőbomlási reakciók kerülnek előtérbe, amelyek a tiszta polimerek esetében nem, vagy csak kevéssé jellemzőek. A poliamid-zeolit keverékek jellegzetes hőbomlástermékei a C4-C6 alkének és alkadiének, továbbá a polimer monomerjéből leszármaztatható nitrogéntartalmú vegyületek. A poliuretán-zeolit keverékek esetében azt tapasztaltuk, hogy az MDI bomlása kedvezményezetté válik, a poliéter és poliészter láncrészekből pedig főként monomer típusú termékek és aromás vegyületek képződnek.

A zeolitok mennyiségének növelése minden esetben a gáz és nagy illékonyságú olefinok, továbbá az aromás vegyületek képződésének kedvez.

A levulinsav-etilészter és a γ -valerolakton reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata

FARKAS MÁRIA, ILLÉS ÁDÁM, PETRI BALÁZS, DÓBÉ SÁNDOR

Egy új, „zöld” technológiai eljárás, illetve koncepció a „bioraffinálás”, ami az olajfinomítással analóg módon, de biomasszából állít elő megújuló üzemanyagot és értékes alapanyagokat a szerves vegyipar számára. Ígéretes bioraffinálási termékek a levulinsav-etilészter, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (ELA), és az 5-szénatomos gyűrűs észter, γ -valerolakton, $\text{CH}_3[\text{C}(\text{H})\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{H}_2)\text{C}(\text{H}_2)]$, (GVL). Munkánkban az $\text{OH} + \text{ELA}$ (1) elemi reakció sebességi együtthatójának meghatározásáról, valamint a GVL fotokémiai vizsgálatának első eredményeiről számolunk be. Az OH -reakció az ELA égésében és légköri lebomlásában játszik fontos szerepet, a GVL fotokémiai vizsgálata pedig elvezethet biopolimer alapanyagok előállításához.



Az $\text{OH} + \text{ELA}$ (1) reakció tanulmányozását impulzuslézer-fotolízissel végeztük (LP), amit az OH -gyök közvetlen megfigyelésére rezonancia-fluoreszcencia (RF) detektálással kapcsoltunk össze; az OH -gyököt HNO_3 248 nm-en végzett fotolízisével állítottuk elő. Az ábrán egy jellemző kinetikai mérésorozat eredményét mutatjuk be, amelyek alapján a $k_1(298 \text{ K}) = (3,43 \pm 0,36) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót határoztuk meg, elsőként a szakirodalomban. Ez a viszonylag nagy érték azt jelenti, hogy az ELA élettartama rövid, ~4 nap a légkörben.

A GVL fotokémiai vizsgálatának első lépéseként meghatároztuk a GVL abszorpciós keresztmetszetét víz- és acetonitril oldószerben, valamint gázfázisban 193 nm-en: a GVL

fényelnyelése a távoli UV-tartományba esik, és egy széles abszorpciós sáv jellemzi 207 nm körüli maximummal. Gázfázisban meghatároztuk a GVL fotobomlási kvantumhatásfokát, Φ_{GVL} , fotolízisre az ArF exciplex lézer 193 nm-es fényét használtuk. Gázkromatográfiás analízisekkel mértük a GVL koncentrációjának csökkenését a lézer-lövészám függvényében. Ebből, valamint felhasználva az abszorpciós keresztmetszet mért értékét, a $\Phi_{\text{GVL}}(193 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,46 \pm 0,04$ kvantumhasznosítási tényezőt határoztuk meg. Az 1-nél kisebb kvantumhatásfok, a nagy gerjesztési energiát jelentő 193 nm hullámhosszon meglepő, és arra utalhat, hogy a fotobomlás egy biradikális közti-terméken keresztül megy végbe. A •GVL• biradikális visszaalakulhat a kiindulási GVL-molekulává és átalakulhat termékekké.

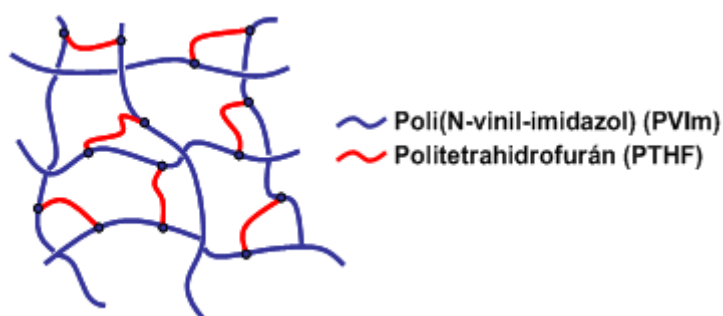
Nanoszerkezetű polimer kotérhálók és nanohibridjeik

FODOR CSABA, KALI GERGELY, DOMJÁN ATTILA, NÉMETH PÉTER, BÁNFI RENÁTA¹, ZIHNE PERÉNYI KATALIN², RALF THOMANN³, YI THOMANN³, ROLF MÜLHAUPT³, IVÁN BÉLA

Az amfifil kotérhálók (AKTH-k) olyan új, térhálós polimerek, amelyek egymással nem elegyedő hidrofób és hidrofil polimerláncok kovalens összekapcsolódásával jönnek létre (1. ábra). *N*-vinil-imidazol (VIm) és poli(tetrahidrofurán)-dimetakrilát (PTHFDMA) kopolimerizációjával egy teljesen új, a szakirodalomban eddig még le nem írt poli(*N*-vinil-imidazol)-*l*-poli(tetrahidrofurán) (PVI*l*-PTHF) kotérháló sorozatot állítottunk elő (“*l*” az angol “*linked by*”, azaz keresztkötött rövidítése).

Az AKTH-k karakterizálását elem-, valamint termikus analízissel és különböző oldószerekben, illetve vizes puffer-rendszerekben történt duzzadási vizsgálatok segítségével végeztük el. A PVI*l*-PTHF AKTH-k fázisszeparált szerkezetét differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC), valamint atomerő-mikroszkópos (AFM) mérésekkel igazoltuk.

Az előállított PVI*l*-PTHF AKTH-k kelátképző tulajdonsággal rendelkeznek. Ez a tulajdonság előnyös a fémionok eltávolításában. A kotérhálók kelátképző sajátságait lángatomabszorpciós-spektrometriás (FAAS), valamint szilárd fázisú ¹³C-NMR módszerekkel vizsgáltuk. A szerves-szervetlen nanohibrid anyagokban a szervetlen nanorészcskék átlagos méretéről, méreteloszlásáról és a polimer mátrixban való elhelyezkedésükről transzmissziós elektron mikroszkópiát alkalmazva (TEM) kaptunk képet. A szervetlen nanorészcskék antibakteriális hatását több, tiszta felszaporított baktérium törzsen vizsgáltuk.



PVI*l*-PTHF amfifil polimer kotérháló

¹Országos Környezetegészségügyi Intézet, Vízhigiénés és Vízbiztonsági Főosztály, Vízmikrobiológia Osztálya

²Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, Kémiai Intézet, Analitikai Kémia Tanszék

³Freiburg Materials Research Center, Albert-Ludwigs University Freiburg

Irodalomjegyzék

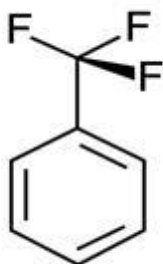
1. Fodor Cs, Kali G, Iván B
Poly(N-vinylimidazole)-/-(Poly(tetrahydrofuran) amphiphilic copetworks and gels:
Synthesis, characterization, thermal and swelling behavior
MACROMOLECULES, 44: 4496-4502 (2011)
2. Fodor Cs, Iván B
Poly(N-vinylimidazole)-1-(Poly(tetrahydrofuran) amphiphilic conetworks and gels. II.
Unexpected dependence of the reactivity of Poly(tetrahydrofuran) macromonomer cross-
linker on molecular weight in copolymerization with N-vinylimidazole
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY, 49: 4729-
4734 (2011)

A benzotrifluorid mint új, alternatív polimerizációs reakcióközeg

VEREBÉLYI KLÁRA, IVÁN BÉLA

A polimerek kedvező és változatos tulajdonságai és ebből adódó széleskörű alkalmazhatósága miatt, a szintetikus polimerek előállítása évről évre növekszik szerte a világon. A mai napig nem megoldott probléma azonban a környezetbarátnak mondható polimerszintézis.

Munkánk során arra kerestük a választ, hogy laboratóriumi körülmények között melyek azok a környezetkárosítónak mondható lépések, reagensek, amelyek nélkülözhetők, lecserélhetőek anélkül, hogy a kívánt polimer tulajdonságai megváltoznának. A vizsgált reakció a sztírol kváziélő karbokationos polimerizációja volt. Elsőként a reakció során legnagyobb mennyiségben alkalmazott, klórozott, illékony oldószer a diklórmetán (DCM) helyettesítését tűztük ki célul. Az általunk választott, környezetileg előnyösnek tartott oldószer, a benzotrifluorid (BTF) kiváló oldószernek bizonyult ebben a reakcióban. A klórmentes, kis illékonyága miatt könnyen újrahasznosítható oldószer alkalmazása után a hűtés elhagyásán keresztül a kisebb energiaigénnyel, valamint a katalizátor mennyiségének minimalizálásával tovább csökkentettük a reakció környezetterhelését. Ezirányú kísérleteink azt igazolták, hogy sem a kitermelésben, sem a képződött polimer legfontosabb tulajdonságaiban nem adódott eltérés az eredeti polimerizációhoz képest [1, 2]. Az előbbieken felsorolt, környezetileg előnyös körülmények alkalmasnak bizonyultak hiperelágazásos szerkezetű kopolimer előállítására is, ami számos eltérő tulajdonsággal rendelkezik a lineáris polimerhez képest.



Benzotrifluorid

A BTF-et ezután sikeresen alkalmaztuk oldószerként sztírol [3], metil-metakrilát és *n*-butil-akrilát atomátadásos gyökös polimerizációjában is.

Irodalomjegyzék

1. Verebélyi K, Groh WP, Iván B
Carbocationic polymerization of styrene under environmentally benign conditions
POLYMER MATERIALS: SCIENCE AND ENGINEERING, 96: 607-608 (2007)
2. Iván B, Szanka I, Fónagy T, Kali G, Szarka Gy, Szesztay M, Verebélyi K
The color of quasiliving atom transfer radical polymerization
POLYMER PREPRINTS, 49: 77-78 (2008)
3. Verebélyi K, Iván B
“Green” conditions for carbocationic and atom transfer radical polymerizations
POLYMER MATERIALS: SCIENCE AND ENGINEERING, 102: 323-324 (2010)

Funkciós csillag és hiperelágazásos polimerek előállítása kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval

SZANKA ISTVÁN, IVÁN BÉLA

A multifunkciós csillag és hiperelágazásos polimerek speciális tulajdonságaiknak köszönhetően az utóbbi két évtizedben a tudományos érdeklődés homlokterébe kerültek. Ez egyrészt magyarázható a kvázielő polimerizációs eljárások megjelenésével, másrészt a hiperelágazásos szerkezetek különleges fizikai és kémiai tulajdonságaival. Az előadás arról nyújt áttekintést, hogy kvázielő gyökös polimerizációs eljárások felhasználásával milyen speciális szerkezetű (ko)polimerek gazdaságos és környezetileg előnyös előállítását valósítottuk meg, amelyek számos területen nyerhetnek alkalmazást a jövőben.

A kereskedelmi forgalomban kapható monomerek kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációjával (ATRP) funkciós csillag és hiperelágazásos polimereket állítottunk elő. Az így előállított, hidroxicsoportokat is tartalmazó csillag/hiperelágazásos akrilátok jól alkalmazhatók izocianát-alapú festékekben. A vinilcsoportokat tartalmazó, elágazott szerkezetű polimerek, mint fogtömő anyagok jöhetnek számításban.

A kutatások anyagi feltételeit a K-81592 sz. OTKA-projekt biztosította.

Mérések és kérdések: a kvantumhasznosítási tényezők meghatározásának aktuális problémái

DEMETER ATTILA

A kvantumhasznosítási tényezők megbízható meghatározása a fotofizikai és fotokémiai vizsgálatok egyik legalapvetőbb feladata. Technikai okokból a relatív módszerek az elterjedtebbek. Ezen előadásban a fluoreszcenciás és a triplett képződési kvantumhasznosítási tényezők mérésének néhány buktatóját, illetve a felmerülő problémák célszerű feloldását mutatom be. Az első részben a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező mérése kapcsán részletesen diszkutálom a törésmutató-korrektió esetleges szükségességét, és bemutatok egy egyszerű megbízható mérési eljárást, mellyel eldönthetjük, hogy a kísérletben használt fluorométernél indokolt-e, ez az eljárás. A 9,10-bis-(feniletinil)-antracén fluoreszcencia-hatásfoka a szokásos oldószerekben 1.00, így feltételezhető, hogy különböző alifás szénhidrogénekben se lesz attól eltérő. A *n*-pentán (esetleg *n*-hexán), illetve a cisz-dekalin törésmutatója oly mértékben különbözik, hogy egy relatív mérés megbízhatósága mintegy nagyságrenddel jobb, mint ami ahhoz szükséges, hogy a felmerült kérdést megválaszolhassuk. Az általam vizsgált fluorométerek esetében az n^2 -es korrekció kielégítően jó közelítésnek bizonyult.

A triplett képződés hatásfokának meghatározására irodalmi előzmények alapján (K. G. Grabner at al., Journal of Physical Chemistry, 1990, 94, 3609-3613.) Biczók Lászlóval egy egyszerű és kényelmes mérési eljárást dolgoztunk ki, melynek lényege, hogy a képződött triplett specieseket közel 100 % hatásfokkal, energiatranszfer módszerrel a perilén energia-akceptor molekula triplettjévé konvertáljuk. Ennek jelét hasonlítjuk össze egy triplett képződési hatásfok standardból származó, azonos körülmények között mért triplett perilén tranziens abszorpciós jel értékével. Az eljárás előnyeit és a felmerülő problémákat (direkt elnyelésből származó jel, triplett – triplett annihiláció, Förster-energiaátadás, belső szűrőhatás stb), valamint azok kísérleti adatokon alapuló korrekciójának lehetőségeit az előadásban szemléltetem, illetve bemutatok egy protokollt a triplett kvantumhasznosítási tényező meghatározására.

Inverz gázkromatográfia alkalmazása cellulóz alapú szubsztrátumok felületi tulajdonságainak jellemzésében

FEKETE ERIKA, CSISZÁR EMÍLIA *

Az inverz gázkromatográfia (IGC) az elmúlt évtizedekben az egyik legnépszerűbb felületvizsgálati módszerré vált, amivel többek között a szilárd anyagok felületi energiája és a felület sav-bázis jellemzői határozhatók meg. Azonban korábbi munkáinkban – különböző szálanyagokat és töltőanyagokat vizsgálva – kimutattuk, hogy az inverz gázkromatográfiával mért jellemzőket a mintaelőkészítés és a mérési körülmények egyaránt befolyásolják. A cellulóz és a cellulóztartalmú anyagok iránt folyamatosan növekszik az érdeklődés, és a szálanyagokat a tradicionális textilipari felhasználás mellett előszeretettel alkalmazzák polimer kompozitok erősítőanyagaként is. Felületi tulajdonságaik feltérképezése tehát egyre fontosabb.

Kutatómunkánk elsődleges célja annak vizsgálata volt, hogy az IGC-módszer alkalmazható-e a cellulózszármazékok vizsgálatára. Munkák első részében nyers, különböző módon és mértékben viasztalanított pamutszálak kromatográfiás vizsgálatát végeztük el. Megállapítottuk, hogy az IGC-módszerrel kapott felületi energiaértékek alapján, az egyes kezelések hatása jól nyomon követhető, de a nyers pamutszálon a sav-bázis paramétereket nem tudtuk meghatározni. A kutatás folytatásában szál- és darált pamut-, valamint lenminták teljes körű vizsgálatát végeztük el, kombinálva a klasszikus vizsgálatokat korszerű felületanalitikai módszerekkel. Megállapítottuk, hogy a darálás jelentősen kihat a pamut és a len szerkezetére, valamint felületi tulajdonságaira. A darált minták felületén jóval több oxigéntartalmú csoport volt kimutatható, mint a szál- mintákén. Ennek ellenére az IGC-módszerrel nem tudtuk kimérni a darált minták nagyobb felületi energiáját. Ennek oka feltehetően az, hogy a darálás – WAXS mérésekkel igazolva – a kristályszerkezet tökéletlenedését eredményezi, ami a kromatográfiás adszorptívumok csökkent adszorpcióját eredményezi. A közelmúltban eltérő felületi oxigén-koncentrációval, de azonos kristályszerkezettel rendelkező darált mintákat vizsgáltunk, megállapítottuk, ha a kristályszerkezet nem befolyásolja az IGC-mérést, a módszer alkalmas a különböző felületi tulajdonságok vizsgálatára.

*BME, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Irodalomjegyzék

1. Csiszár E, Fekete E
Characterization of the surface properties of scoured cotton fiber by inverse gas chromatography
TEXTILE RESEARCH JOURNAL, 80: 1307-1316 (2010)
2. Csiszár E, Fekete E:
Microstructure and surface properties of fibrous and ground cellulosic substrates
LANGMUIR, 27: 8444-8450 (2011)

A kurkumin hatása a polietilén feldolgozási stabilitására

TÁTRAALJAI DÓRA, KIRSCHWENG BALÁZS*, KOVÁCS JÁNOS, FÖLDES ENIKŐ,

PUKÁNSZKY BÉLA

A polietilén napjaink egyik legelterjedtebb tömegműanyaga, széleskörűen felhasználható. A polimert feldolgozása során magas hőmérséklet, nyírógénybevétel és kis mennyiségű oxigén éri, ami megfelelő adalékok nélkül degradációhoz, a polimer láncok tördelődéséhez és/vagy növekedéséhez, végső soron térhálósodáshoz vezet, így a termék minősége nem felel meg a követelményeknek. A gyakorlatban általában szintetikus stabilizátorokat alkalmaznak az említett reakciók megakadályozására, azonban ezeknek az anyagoknak a reakciótermékei kioldódhatnak a polimerből, és károsíthatják az élő szerkezetet. Célul tűztük ki olyan természetes antioxidáns alkalmazását feldolgozási stabilizátorként, ami hatékonyan gátolja a polietilén degradációs reakcióit és a műanyagból kioldódva nem károsítja esetleg még pozitív hatással is van az emberi szervezetre. Kísérleteink során a kurkumin, egy természetes antioxidáns hatékonyságát vizsgáltam, összehasonlítottam az iparban legelterjedtebben alkalmazott fenolos antioxidáns hatásával.

Munkám során FS471 típusú TVK-gyártmányú polietilén port alkalmaztunk. 1000 ppm kurkumin, valamint 1000 ppm kurkumin + 2000 ppm P-EPQ tartalmú mintákat vizsgáltunk. Referenciaként adalékmentes mintát és ipari stabilizátorokkal (fenolos antioxidáns: Irganox 1010 és szekunder antioxidáns: Sandostab P-EPQ) feldolgozott polietilént használtam. A polimert az adalékokkal gyorskeverőben homogenizáltam, majd hatszori degradatív extrúziót végeztünk. Valamennyi lépés után mintát vettünk. A polimer kémiai szerkezetét infravörös spektroszkópiával, a színét a sárgasági indexszel (YI) jellemeztük. A reológiai tulajdonságok meghatározásához a folyásindexet (MFI), valamint a dinamikus viszkozimetriás és a kúszási jellemzőket mértünk. A maradék termooxidatív stabilitás jellemzésére az oxidációs indexet (OIT) alkalmaztunk. A polimer mechanikai szilárdságát húzóvizsgálatokkal mértünk. Az adalék eloszlását a polimerben optikai mikroszkópos vizsgálattal ellenőriztük.

Az eredmények azt mutatják, hogy a kurkumin hatékonyabb feldolgozási stabilizátor, mind magában, mind a szekunder antioxidánssal társítva, mint a referenciaként alkalmazott ipari stabilizátor. Hátránya, hogy erősen elszínezi (narancssárgára festi) a polimert, ami korlátozza a gyakorlati felhasználhatóságot.

A kutatást az OTKA (K77860) anyagi támogatásával végeztük.

*BME, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

Irodalomjegyzék

1. Kriston I, Orbán-Mester Á, Nagy G, Staniek P, Földes E, Pukánszky B
Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants
POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 94: 719-729 (2009)
2. Kriston I, Orbán-Mester Á, Nagy G, Staniek P, Földes E, Pukánszky B
Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part II: Correlation between additive consumption and polymer properties
POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 94: 1448-1456 (2009)
3. Péntes G, Domján A, Tátraaljai D, Staniek P, Földes E, Pukánszky B
High temperature reactions of an aryle-alkyl phosphine, an exceptionally efficient melt stabiliser for polyethylene
POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 95: 1627-1635 (2010)
4. Kriston I, Péntes G, Szijjártó G, Szabó P, Staniek P, Földes E, Pukánszky B
Study of the high temperature reactions of a hindered aryl phosphite (Hostanox PAR 24) used as processing stabiliser in polyolefins
POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 95: 1883-1893 (2010)
5. Kovács J, Pataki P, Orbán-Mester Á, Nagy G, Staniek P, Földes E, Pukánszky B
Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part III: Correlation of film strength with the rheological characteristics of the polymer
POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 96: 1771-1779 (2011)
6. Pataki P, Tátraaljai D, Kovács J, Földes E, Pukánszky B
A lignin és a karotin hatása a polietilén feldolgozási stabilitására
MŰANYAG- ÉS GUMIIPARI ÉVKÖNYV, 9: 25-36 (2011)

Kalixarén szabászat

BOMBICZ PETRA

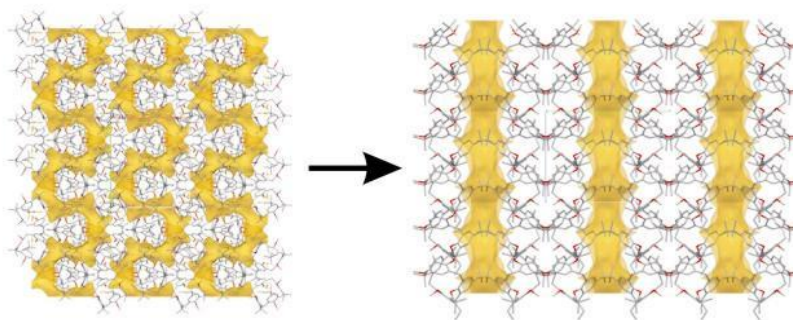
A cím utalás arra az angol "tailor made crystals" kifejezésre, mely szerint különböző méretű, alakú (szabásvonalú) és kémiai összetételű (anyagú) szubsztituensek, illetve többkomponensű rendszerek esetén vendégmolekulák alkalmazásával a kalixarének szerkezeti tulajdonságait, ezáltal fizikai-kémiai tulajdonságait tudjuk befolyásolni, jó esetben finoman hangolni. Ez megkívánja a molekulák közötti másodlagos kölcsönhatások és krisztallográfiai, valamint előfordulásuk esetén, nem-krisztallográfiai szimmetriák felismerését, értelmezését és alkalmazását. Ez a követelmény átvezet a kristálymérnökség, "crystal engineering" területére, ami a kristályos anyag szerkezeti leírása után, a már feltérképezett szerkezetek ismeretében új, megkívánt tulajdonságú anyagok előállítását tűzi ki célul.

A feladat összetettebb, ha nem csak egy molekuláról, hanem többmolekulás gazda - vendég rendszerekről van szó, ahol a vendég – tudatosan választott oldószer vagy valamilyen kisebb molekula – szerepe nem csak az, hogy jelen van, hanem a szerkezet kialakításában is aktívan részt vállal.

A kémiai szempontból hasonló szerkezetek lehetnek izostrukturálisak. Egy bizonyos határon túl azonban a kristály nem képes több – gazda- vagy vendégmolekula – változást tolerálni, és más kristályszerkezet alakul ki. Ebben az esetben is megmaradhatnak illeszkedési motívumok. Amikor ezek a motívumok nem-krisztallográfiai szimmetriákkal egymáshoz rendelhetők, morfofotrópiáról beszélünk, melyek első, egymolekulás kristályokra történő leírása Kálmán Alajos nevéhez fűződik. Többmolekulás rendszerekben a szupramolekuláris effektusok által kiváltott morfofotrópia első példáit a bemutatásra kerülő kalixaréneknél találtuk.

Illeszkedési motívumok megmaradhatnak olyan kémiaailag finoman hangolt rendszerek esetén is, melyekben a kristályszerkezet teljesen eltérő, mégis a motívumok hasonlóságát ismerjük fel. Erre is mutatunk be példákat a kalixarén zárványvegyületek közül.

A szupramolekuláris szerkezeti ismeretek birtokában már lehetővé vált olyan kristálymérnöki "beavatkozás" a kristályszerkezetbe, amelynek során kémiai eszközökkel a kristályszerkezetet alakítjuk át: a kristályban jelenlévő szerpentin alakú csatornákat egyenesítjük ki.



A kristályban a vendégmolekulák számára rendelkezésre álló szerpentin alakú csatornák kiegyenesítése a gazda kalixarén laterális szubsztitúciójával.

Irodalomjegyzék

1. Gruber T, Weber E, Seichter W, Bombicz P, Csöregi I
Versatile inclusion behavior of a dinitrocalix[4]arene having two ester pendants –
preparation and X-ray crystal structures of complexes
SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY 18(6): 537-547 (2006)
2. Gruber T, Peukert M, Schindler D, Seichter W, Weber E, Bombicz P
Crystalline inclusion compounds of lower rim propyl substituted calix[4]arenes featuring
different number and positions of the modifying groups
JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MACROCYCLIC CHEMISTRY, 62:
311-324 (2008)
3. Gruber T, Bombicz P, Seichter W, Weber E
X-ray crystal structures and isostructurality calculation of calix[4]arenes with lower rim
propyl and carboxylic acid or mixed carboxylic acid and ester substituents involving
solvent complexes with methanol and ethanol
JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY, 50: 522-531 (2009)
4. Gruber T, Gruner M, Fischer C, Seichter W, Bombicz P, Weber E
Conformational behaviour and first crystal structures of a calix[4]arene featuring a
laterally positioned carboxylic acid function in unsolvated and solvent complexed forms
NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, 34: 250-259 (2010)
5. Gruber T, Fischer C, Seichter W, Bombicz P, Weber E
Upper rim site lipophilic calix[4]arenes as receptors for natural terpenes and functionally
related solvent molecules: combined crystal structure and QMB sensor study
CRYSTENGCOMM, 13: 1422-1431 (2011)
6. Fischer C, Lin G, Bombicz P, Seichter W, Weber E
2-Ethyl-5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetramethoxy-calix[4]arene: Comparative
X-ray study and isostructurality calculation of guest free and solvate structures. Chemical
straightening of guest channels
STRUCTURAL CHEMISTRY, 22: 433-439 (2011)
7. Fischer C, Bombicz P, Lin G, Seichter W, Weber E
Bridge-disubstituted calix[4]arenes in the rare 1,2-alternate conformation –
How two lateral substituents influence supramolecular properties
CRYSTENGCOMM (2011 benyújtva)