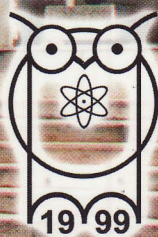
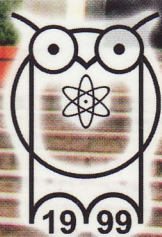


**XXIV. Országos  
Tudományos  
Diákköri Konferencia  
Kémiai és Vegyipari Szekció**

**1999. Diáktudós**

**Veszprém  
1999. április 7-9.**





## Fémionok kémiai kötés szerinti meghatározása különböző méretfrakciójú légköri aeroszolokban

Készítette: Bikkes Miklós  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Dr. Polyák Klára

A levegőben lebegő szilárd és cseppfolyós aeroszol részecskék számos légköri folyamat szabályozásában játszanak fontos szerepet. Egyebek között lehetővé teszik a felhő- és csapadékképződést, befolyásolják a rövid- és hosszuhullámú sugárzásátvitelt, meghatározzák a légkör optikai (pl. látástávolság), elektromos és radioaktív tulajdonságait.

A részecskék környezeti szerepe szempontjából nagyon fontos a különböző fémek légköri koncentrációjának, terjedésének és ülepedésének meghatározása.

Az aeroszolok méret szerinti szétválasztása és az egyes mérettartományokban lévő részecskék mennyiségének meghatározása alapján a részecskék eredetére következtethetünk. Rendszerint a 2 µm-nél nagyobb részecskék talajeredetűek, míg az ennél kisebbek antropogén forrásból származnak.

Munkánk során a magyarországi háttérterületen, Kecskemét-pusztán gyűjtött aeroszolok méretszerinti szétválasztásával és kémiai kötés szerinti meghatározásával foglalkoztunk. A három mérettartomány a következő volt: <1 µm, 1-10 µm és >10 µm-nél nagyobb részecskék. A méret szerinti elválasztott aeroszolokban a kémiai kötés szerinti frakcionálást Chester és munkatársainak módszere [1] szerint végeztük el. A szekvens módon megvalósított kioldással meghatározható a (1) mobilis, az (2) oxidokhoz/karbonátokhoz kötött fémek mennyisége és (3) a környezeti szempontból stabilis maradék frakció.

A szekvens kioldással előkészített oldatok Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn tartalmát atomabszorpciós módszerrel határoztuk meg.

Az eredményekből meghatároztuk a fémionok méret szerinti eloszlását és becsültük a környezeti szempontból mobilis, oxidos/karbonátos, valamint a stabilis frakciót.

### Irodalom

1. Chester, R., F.J. Lin, K.J.T. Murphy: *Environ. Techn. Letters*, **10**, 887-900 (1989)

## Pernyék elemi összetételének, fizikai és kémiai formájának meghatározása

Készítette: Csöndes Eszter  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Dr. Polyák Klára

A környezetvédelmi hatóságok a fémtartalmú hulladékok minősítésekor a nemzeti előírásoknak megfelelően járnak el, amelyekben rögzítve vannak a vizsgálati módszerek. Ezek a mintaelőkészítési és analitikai módszerek országonként változnak, így az Európai Közösség 1997-ben indított el egy olyan kutatási programot, amelynek célja új vizsgálati eljárások kidolgozása és standard anyag előállítása, hogy kölcsönösen elfogadhatók legyenek az eredmények az Unió országaiban. Az ajánlott analitikai módszernél és a validálásához szükséges standard anyag előállításánál a szekvens kioldási eljárással meg kell határozni a pernyék összes savoldható fémtartalma mellett a a fémionok fizikai és kémiai formáját (1).

Kísérleti munkánkban kommunális és szénrel üzemelő erőművekből származó pernyék vizsgálatával foglalkozunk. A feladat megoldásához kritikailag értékelniünk kell a magyar, az európai és az északi államok minősítési eljárását, valamint a különböző eredetű pernyékre meg kell határozni az optimális pH, reagens koncentráció, érintkezési idő, hőmérséklet, szilárd/folyadék fázis arány értékeket, hogy a kutatási programban résztvevő többi kutató (magyar, szlovák, cseh, holland és olasz) egységes eljárással kapott eredményei -mint körvizsgálati eredmények- a statisztikai módszerrel értékelhetőek legyenek. A kiértékeléssel finomíthatók a mintaelőkészítési módszerek abban a stratégiában, amelyet a nyomanalítika megkövetel.

A magyar nemzeti előírás (MSZ, 21978/9-85), az északi államok (NORD TEST ENVIR 003 ISSN 1238-4445) és az európai államok ajánlása (LEACHING TEST European Standard, prEN12457, July 1996) alapján előkészített oldatokból Pb, Zn, Cd, Cu és Cr meghatározást atomabszorpciós módszerrel végeztük el.

A program értékeléseken az eredmények összehasonlítása igazolta, hogy a leírt módszerek azonos értelmezése, a laboratóriumok közel azonos technikai felszereltsége, képzett személyzet esetén is eltérő eredményekhez vezettek, ami semmiképpen sem teszi lehetővé az egyes országok hatóságai által szolgáltatott eredmények kölcsönös elfogadását.

### Irodalom

1. Bódog I., K. Polyák, Zs. Csikós-Hartyányi, and J. Hlavay: *Microchem. Journal*, **54**, 320 (1996)

## Fémionok mobilitásának és eredetének vizsgálata balatoni üledékmintákban

Készítette: Weisz Márta  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Dr. Hlavay József

Az üledék/víz rendszerekben a fémionok biológiai hatását a fizikai és kémiai formájuk határozza meg, amelynek vizsgálatára a speciációs analízis alkalmazható. Tudományos diákköri munkám keretében a természetes vizek üledékeiben előforduló fémionok fizikai és kémiai formájának meghatározásával foglalkozom. A műveletileg definiált speciációs analízis során különböző anyagi minőségű, kémiai tulajdonságú és koncentrációjú oldatokkal kezeljük a mintát. Az eredményeikből következtetni lehet, hogy az üledékek mely fázisokban és milyen kötésekben tartalmazzák a fémionokat. Az irodalomban található módszerek nagyon sokfélék. A 3, 5 és 7 lépésből álló mintaelőkészítési eljárásokban más-más reagenst, hőmérsékletet, érintkezési időt, kísérleti paramétert adnak meg. Ily módon a monitoring rendszerű vizsgálatokban az eltérő módszerekkel végzett kísérletek eredményei nehezen hasonlíthatók össze. Az Európai Közösség támogatásával **Ure és munkatársai (1993)** kidolgoztak egy három lépésből álló szekvens mintaelőkészítési módszert, melyet **Bódog és munkatársai (1997)** fejlesztettek tovább.

Az analitikai eljárás kidolgozása során a módszer validálásához bizonylatolt referenciaanyagokkal kell rendelkezni, hogy megbízható mérési eredményekhez jussunk. A biológiai felvehetőség (fizikai és kémiai forma) tanulmányozása során olyan referenciaanyagok szükségesek, amelyek koncentrációját a szekvens kioldási módszerrel határozzák meg és a bizonylatok ezen adatokat tartalmazzák. A validált módszer birtokában lehetőség nyílik arra, hogy az eljárást alkalmazzuk a monitoring rendszerű vizsgálatokban és az eredményeink összehasonlíthatók legyenek a világ más tájain végzett vizsgálatok eredményeivel.

Munkám célja balatoni befolyók üledékéből a fémionok fizikai és kémiai formáinak a meghatározása egy monitoring rendszerű vizsgálati sorozatban. A mintavétel kilenc mérési ponton 1997. év májusában, augusztusában és októberében történt. A mintaelőkészítést Bódog és munkatársainak (1997) módszerével végeztem. A vizsgálat során négy frakciót különítettem el: *mobilis/karbonátokhoz, Fe/Mn-oxidokhoz, szerves vegyületekhez/ szulfidokhoz és a savoldható/ szilikátokhoz kötött fémionok* mennyiségét határoztam meg. Az analitikai módszer ellenőrzésére a BCR 601 üledék standardot használtam.

Az oldatok Cu-, Mn-, Fe-, Zn-, As-, Pb-, Cr-, Ni-, Cd- és Al-tartalmát atomabszorpció (Perkin-Elmer 403 acetilén/levegő lánggal, Perkin-Elmer 5100 PC elektrotermikus atomizátorral) és spektrofotometriás módszerrel (Zeiss UV-VIS) határoztam meg.

Az eredményekből a balatoni befolyók üledékének fémszennyezettségét ismertük meg. Eredményeinket összehasonlítottuk a korábban kapott adatokkal, más édesvízi üledékek vizsgálata során nyert eredményekkel és geokémiai háttérértékekkel.

1. Ure, A. M., Ph. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink: Inter. J. Environ. Anal. Chem., 51, 135-151 (1993).
2. I. Bódog, K. Polyák, J. Hlavay: Inter. J. Environ. Anal. Chem., 66, 79-94 (1997).

## Talajok nyomelemeloszlásának vizsgálata röntgenanalitikai módszerekkel

Készítette: Horváth Tímea  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Csikósné Hartyáni Zsuzsanna

Magyarországi talajok ásványi összetételét és nyomelemeloszlását röntgenanalitikai módszerekkel (XRD, XRFS) vizsgáltuk. Célunk a mállási folyamatok és a nyomelemek kristályos fázisokhoz történő kötődésének vizsgálata volt. A különböző szemcseméretű frakciók szerinti felbontás lehetővé teszi, hogy a talaj méret szerinti frakcióinak ásványos összetételét az ásványok kémiai, felületi és méretbeli adottságaival hozzuk összefüggésbe.

Kutatási munkánkban a talajok mállási folyamatainak tanulmányozására olyan módszer kidolgozását tűztük ki célul, amely a talajprofilok felvételével a talaj tulajdonságait és jellemzőit -a mélység függvényében- átlagmintára vonatkoztatva adják meg. Bizonyos kristályos fázisok egy adott szemcseméret-tartományban koncentrálnak, a mállás során képződött agyagásványok a legkisebb szemcseméret-tartományban dúsulnak fel.

A röntgendiffrakciós méréseket (XRD), PHILIPS PW 1710 APD típusú berendezéssel, a röntgenfluoreszcens vizsgálatokat (XRFS) PHILIPS PW 1410/20 típusú röntgenfluoreszcens spektrométerrel végeztük. A kísérletek során mintaelőkészítési módszert dolgoztunk ki a "dinamikus talajvizsgálatok" elvégzéséhez illetve, a talajt alkotó kristályos fázisok antropogén eredetű nehézfém szennyezőinek analitikai meghatározásához. A röntgenfluoreszcens spetrometriás nyomanalitikai módszer szoftverének fejlesztésével a nyomelemek meghatározásánál a mátrixhatást a szórt röntgensugárzás mérésén alapuló intenzitás-korrektív módszerrel küszöböli ki.

A kristályos fázisok és a nyomelemek eloszlásának egyidejű vizsgálata arra enged következtetni, hogy az adott nyomelem mely kristályos fázishoz kötődik, a rács szerkezetébe beépülhet e, vagy mobilitását növelve csupán adszorptíve kötött állapotban van jelen

## A belső szűrőhatás alkalmazása nehézfém meghatározására

Készítette: Dombi Roland  
JPTE, Általános Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kovács Barna

Az analitikai célra felhasználható belső szűrőhatás legalább két festéket tartalmazó oldatban fellépő jelenség, ahol az első egy abszorpciós, a második egy fluoreszkáló festék. A belső szűrőhatás lényege, hogy az első festék abszorpciós sávja átfed a fluorofor gerjesztési és/vagy fluoreszcencia sávjával. Így az oldatban az abszorpciós festék koncentrációjának vagy spektrális tulajdonságának megváltozása a fluorofor emissziójának megváltozását idézi elő.

Ha az abszorpciós festék spektrális tulajdonságát egy ionnal vagy molekulával történő kémiai reakciója megváltoztatja, az oldat fluoreszcenciájának mérésével az adott ion vagy molekula mennyiségével arányos jelet kapunk. A két festék spektrális tulajdonságának alkalmas megválasztásával elérhető, hogy a mért fluoreszcencia intenzitás változása nagyobb legyen, mint a két festék külön-külön történő alkalmazása esetén. Egy, a gyakorlatban is alkalmazható rendszer összeállítása a sok független paraméter miatt bonyolult, sok kísérleti munkával járó feladat. Ezért a belső szűrőhatás matematikai leírását vizsgálva kvantitatív összefüggést határoztunk meg a festékek relatív koncentrációi, a gerjesztési és megfigyelési hullámhosszakra.

Munkánk során programot fejlesztettünk ki, amely a választott festékek kísérletileg mért spektrumai alapján kiszámítja az optimális koncentráció-arányokat és megadja a legcélszerűbb gerjesztési és megfigyelési hullámhosszakat. Ennek felhasználásával új analitikai módszert dolgoztunk ki, amely uranil ionok meghatározására alkalmas és a hagyományos spektrofotometriás eljárásnál mintegy nyolcszor érzékenyebb. A vízzeloldható fotometriás reagenst ionpár formában alkalmaztuk, így apoláris oldószerben is oldhatóvá vált. Így az új módszer a szokásos kettős extrakciós eljárás helyett csak egy extrakciót igényel.

A belső szűrőhatás az uranil ionokon kívül más nehézfémek meghatározására is alkalmas, hiszen sok bevált, többé-kevésbé szelektív fotometriás reagens van, amelyhez módszerünkkel egyszerű megfelelő fluoreszkáló festéket választani.

## Légekőri szennyezők nagyérzékenységű FT-IR spektroszkópiai detektálása zárttéri levegőmintákban

Készítette: Herczeg Adrienn  
VE, Analitikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Mink János

A légekőri szennyezők minőségi és mennyiségi meghatározására az egyik legalkalmasabb módszer a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia. A spektrométerek rendkívüli stabilitása és nagy fényereje lehetővé teszi, hogy 120 reflexió után egy 360 méteres gázcellából még kellő mennyiségű fényenergia jusson a detektorba. A hosszú fényút pedig nagyon kis koncentrációjú szennyező komponensek detektálására ad lehetőséget.

A vizsgálatokhoz zárt terekben vettünk mintákat. A méréseket egy Bio-Rad FTS 185 típusú FT-IR spektrométerrel végeztük, egy 360 méteres fényúthosszú gázcella, valamint nitrogén hűtésű MCT detektor alkalmazásával. Az állandó komponenseken kívül, mint víz, szén-dioxid, dinitrogén-oxid, metán, az irodalevegőben még etilént, a kémiai laboratóriumokban vett levegőmintákból a használt oldószereket, szén-tetrakloridot, dietil-étert és etanolt, a dohányfüstös mintából acetaldehidet, etilént, izoprén, metanolt és nem metán szénhidrogéneket sikerült kimutatni.

A következő táblázat a 360 méteres gázcellában vizsgált dohányfüstös levegőmintában talált komponensek koncentrációit és detektálási határait mutatja.

Komponensek	Mért koncentráció, ppm	Detektálási határ, ppb
metán	4.11	0.7
szén-monoxid	6.64	1.0
dinitrogén-oxid	0.29	0.5
acetaldehid	0.54	3.0
etilén	0.51	0.5
izoprén	0.46	0.8
metil-alkohol	0.34	0.7

A táblázatból látható a mérési módszer rendkívüli érzékenysége, hiszen a mintában lévő anyagoknál 3-4 nagyságrenddel kisebb koncentrációjú komponensek detektálása még lehetséges. A különleges érzékenység egyrészt biztosítja a koncentráció meghatározás pontosságát (jobb, mint  $\pm 0.005$  ppm), másrészt olyan légekőri szennyezők felfedezését segítheti elő, melyeket korábban még nem detektáltak. Magyarországon ez a kísérleti berendezés egyedülálló.



## Multielemes speciáció

Készítette: *Ipolyi Ildikó*  
KÉE, Kémia és Biokémia Tanszék

Témavezető: Dr Fodor Péter

A kutatás célkitűzése az volt, hogy viszonylag egyszerű, de a gyakorlati feladatok megoldására alkalmas szimultán multielemes speciációs rendszert dolgozzak ki. Modell elemként a környezeti és élettani szempontból fontos arzén és szelén módosulatókat választottam. Ezen elemek specieszeivel az elmúlt években a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem Kémia és Biokémia Tanszékén többen foglalkoztak.

A multielemes speciációs mérőrendszerek építésénél minden esetben  $C_{18}$ -as oszlopon alapuló HPLC-s elválasztástechnikát alkalmaztam. Csatoló elemként (interface) három eltérő nagyhatásfokú mintabeviteli rendszert használtam (ultrahangos porlasztó, nagynyomású porlasztó, hidridképzés), melyeknél vagy deszolvatációval vagy folyadék/gáz szeparátorral biztosítottam, hogy az oldószer ne jusson a hidrogén lángba illetve az argon plazmába. Detektorként egyik esetben két atomfluoreszcens spektrométert (As és Se erősített kislülésű vájtatód lámpával), másik esetben induktív csatolású plazmaemissziós spektrométereket használtam. Ez utóbbi esetben az egyik készülék polikromátort tartalmazott (As és Se csatornával), míg a másik spektrométer CID detektora a két elem több vonalát és a háttérket is egyidejűleg képes mérni.

A szimultán multielemes speciációs rendszer működését sok paraméter befolyásolja. A kísérleti munka során az eluens koncentráció, a deszolvatációs hőmérséklet, az argon és a hidrogén gáz áramlási sebességének hatását vizsgáltam részletesen.

Összefoglalóan megállapítható, hogy a kialakított rendszerek bár eltérő analitikai jellemzőkkel bírnak, alkalmasak szimultán multielemes speciációs feladatok megoldására.

## Asp-Pro és X-Pro kötést tartalmazó HSV építő peptidek kémiai és tömegspektrometriás stabilitása

Készítette: *Skribanek Zsolt*  
ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Hudecz Ferenc, Dr. Mák Marianna, Dr. Mező Gábor

Fehérjékben előforduló Asp-Pro (DP) kötések hig savban történő hasadását már az 1960-as években megfigyelték. Irodalmi adatok szerint e kötés nyúl immunglobulin G (IgG) könnyű lánc, karboxipeptidáz inhibitor, lizozim és dohány mozaik vírus proteinekben 70-90v/v%-os hangyasav hatására 37-40°C-on elbomlik. A hasadás mértéke a fehérjétől és a körülményektől (pH, hőmérséklet, reakcióidő) függően 12-70% lehet. A Herpes simplex vírus (HSV) D glikoproteinjének (gD) két, kutatócsoportunk (MTA-ELTE Peptidkémiai Kutatócsoport) által is vizsgált építő szakasza is tartalmazza ezt a szerkezeti egységet ( $^2$ LKMADPNRFRGKDL<sup>22</sup>,  $^{270}$ PEDPEDSALLEDPVG<sup>284</sup>). E peptidek előállításakor szintén megfigyelték a DP kötés savérzékenységét. A H-SALLEDPVG-NH<sub>2</sub> és ennek N-terminálisán rövidített származékainak tömegspektrometriás (FAB-MS és ESI-MS) analízise során is tapasztalták az Asp-Pro kötés kiugróan magas hasadását más amidkötések bomlásához viszonyítva.

E megfigyelések indítottak arra, hogy tanulmányozzam, van-e összefüggés a DP illetve a Pro N-terminálisán található amidkötés kémiai és tömegspektrometriás hasadása között. A téma tanulmányozásának jelentőséget ad az a tény is, hogy számos más vírus fehérje építő szekvenciájában is előfordul a DP szerkezeti egység. Így például az adenovírus AD 2-es fehérjében (NQAVDSDYDPD), HIV vírus gp 120-as fehérjében (VLEDPFILLV). A kémiai és a tömegspektrometriai stabilitásban megfigyelt jelenség értelmezése céljából egy új peptidsorozatot terveztem, Ac-SALLEXPVG-NH<sub>2</sub>, ahol az X helyre különböző aminosavakat (A,D,E,F,I,K,S,V) építettem be. Az X-Pro kötés savérzékenységét hangyasavoldatban (pH=1.5) és ecetsavoldatban (pH=4) történő inkubálás után HPLC analízissel vizsgáltam. A kémiai hasadás termékeit HPLC-MS off-line és HPLC-MS on-line technika alkalmazásával azonosítottam. A kötés tömegspektrometriai sajátosságait különböző energiájú ionizációval, ESI és ESI-SCID, valamint ESI-CID módszer felhasználásával készült spektrumok alapján elemeztem.

Anal9

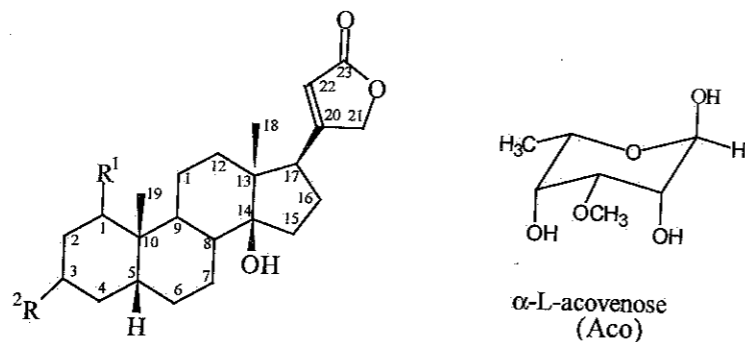
## Természetes eredetű szteroid-glikozidok szerkezetvizsgálata modern NMR módszerekkel

Készítette: Kovács József  
BME, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Tóth Gábor

A természetes vegyületek körében a szteroidok kiemelt fontossággal rendelkeznek. Biológiai szempontból vitaminhatás, hormonszerű viselkedés, gyulladást csökkentő készség, anyagcserére gyakorolt hatás egyaránt megfigyelhető. Ilyen vegyületek az epesav származékok, szexuál-, és mellékvese-hormonok, a szívre ható kardiotionikumok, a szteroid szapogének és a szteroid alkaloidok. Nem csak biológiai szempontból érdekes ez a vegyületcsalád, hanem az ipar, elsősorban a gyógyszeripar, és a gyógyítás szempontjából is. Biogenetikai szempontból a szteroidok a triterpénekből vezethetők le.

Munkám során *Acokanthera spectabilis* Hook. F. növényből izolált négy mintát vizsgáltam egy, illetve két dimenziós NMR mérési módszerekkel ( $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY, HMQC, HMBC, ROESY, INAPT, 2D INAPT). A vizsgálat eredményeként felderítettem ezek szerkezetét és elvégeztem konformációs analízisüket.



vegyület	1	2	3	4
triviális név	Acovenoside A	Acovenoside B	Acobioside A	Acospectoside
R <sup>1</sup>	OH	Ac	OH	Ac
R <sup>2</sup>	Aco	Aco	Aco-1,4-Glu	Aco-1,4-Glu

Jelölések: Aco= $\alpha$ -L-acovenozil, Ac=acetyl, Glu= $\beta$ -D-glükopiranozil

Anal10

## CCD detektor, és adatfeldolgozó rendszer fejlesztése nitrogén és stabil izotópjai spektrometriás meghatározásához

Készítette: Fehér Balázs  
<sup>1</sup>GATE Mezőgazdaságtudományi kar, Kémia és Biokémia Tanszék  
<sup>2</sup>GATE Mezőgazdaságtudományi kar, Központi Laboratórium

Témavezetők: Dr. Heltai György<sup>1</sup>, Dr. Józsa Tibor<sup>2</sup>

A nitrogén természetes körforgásának vizsgálatára már régóta használják a  $^{15}\text{N}$  nyomjelzéses technikát. A nitrogén ezen izotópjja nem radioaktív, így a hagyományos nyomjelzéses technikákkal nem detektálható. A minták izotóparányának meghatározására a Kémia és Biokémia Tanszék kutatócsoportja emissziós spektrometriai módszert dolgozott ki. A meghatározások során a nitrogén gerjesztésére MIP (mikrohullámmal indukált plazma) sugárforrást, és rezgő-kilépőreses monokromátort használtak.

A rendszer továbbfejlesztése során felmerült egy új detektáló rendszer kifejlesztésének igénye, amellyel egyidőben (szimultán) detektálhatóak a különböző izotóp összetételű nitrogén molekulaszékek intenzitásai. A probléma megoldására CCD (Charge-Coupled Devices) detektort használtuk.

A kísérlet során meg kellett oldani a CCD érzékelő elektronikai vezérlését, illesztését az optikai rendszerhez, valamint a detektor jeleinek számítógépes tárolását és feldolgozását.

Résztvettem a vezérlőegység kifejlesztésében, az elektronikus rendszer tesztelésében. Az adatgyűjtő kártya eredeti szoftvere, nem felelt meg céljainknak, így az adatok tárolására egy új programot írtam. Ugyanakkor a kapott tranziens (időben változó) jelek feldolgozása és értéklelése sem volt megvalósítható a rendelkezésünkre álló programokkal, ezért az adatgyűjtő programmal kompatibilis, integrálási és grafikus funkciókkal rendelkező programot írtam.

Ezek után a plazma változásaiból, valamint a spektrálisan zavaró molekulákból adódó hatások kiküszöbölését oldottam meg.

Végül a MIP-OES-CCD rendszert 1-10 at%  $^{15}\text{N}$  izotópkoncentrációra tudtuk kalibrálni, 200-1000  $\mu\text{g N}$  mennyiségek bejuttatása esetén.

Ezt követően a módszert talajökölógiai vizsgálatokban kívánjuk alkalmazni.



## Higany és szelén tápláléklánca jutásának analitikai vizsgálata

Készítette: Dian Annamária, Kovács Eszter, Krekk Mária  
EKTF, Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Rácz László

Napjainkban a korszerű, változatos étkezés szempontjából a gombák egyre nagyobb jelentőségűvé válnak.

A gombák környezetükből jelentős mennyiségű esszenciális és nem esszenciális elemet képesek felvenni. Az elemek egy része a termőtestben dúsul, míg mások beépülése csak kismértékű.

A nyomelemek vizsgálata táplálkozás-, illetve környezettudományi szempontból egyre inkább az érdeklődés középpontjába került. Ennek oka, hogy a tápláléklánc egyes lépcsőiben erősen lecsökkenhet, illetve jelentősen növekedhet a normál életműködéshez szükséges és elegendő nyomelemek mennyisége, valamint környezetünkből toxikus elemek is kerülhetnek szervezetünkbe.

Kísérleteink során vizsgáltuk a termesztett csiperkegomba (*Agaricus bisporus*) táptalajába juttatott Hg, mint toxikus-, és a mindennapi életben egyre jelentősebbnek ítélt Se, mint esszenciális nyomelem felvételét a gombába.

A kísérletek beállítása során 20-20 kg komposzthoz 150 cm<sup>3</sup> búzaszémre futtatott micéliumot és 1 liter oldattérfogatban lévő sóoldatot adtunk. Így nedves anyagra számítottan 1-10-100-1000 mg/kg higanyt, míg Se-re 10-100-1000 mg/kg-os koncentrációt állítottunk be.

A nyomelemanalitikai meghatározás a higany esetében hideggőz technikával PYE UNICAM 190-es AAS készüléken, míg a szelén Jarell-Ash ICP-AES spektrométeren történt.

Megállapítottuk, hogy a toxikus higany a környezetszennyezett talajból termőtestbe való bejutása nagymértékű. A Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> oldattal a szelén bevitele a termesztett csiperkegombába sikeres, különösen akkor, ha azt élesztő oldattal juttatjuk a táptalajba. Így a tápláléklánca az emberi szervezet számára megfelelő szelénkoncentrációt ezen az úton is tartani tudjuk.

## Új K<sup>+</sup> és Cs<sup>+</sup> ionofórok szintézise és elektroanalitikai vizsgálata

Készítette: Bereczki Róbert  
<sup>1</sup>BME, Szerves Kémiai Technológia Tanszék  
<sup>2</sup>BME, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Ágai Béla<sup>1</sup> és Dr. Tóth Klára<sup>2</sup>

A makrociklusos ionofórok komplexképző sajátossága függ a gyűrű geometriai méretétől (gyűrűtagszám), a gyűrűben helyet foglaló heteroatomok számától és minőségétől, valamint bisz-korona-vegyületek esetén az összekötő lánc minőségétől.

A Szerves Kémiai Technológia Tanszéken szintetizált bisz-BC15/5 vegyületcsalád számos tagja gyakorlati szempontból is jó K<sup>+</sup> ionofórnak bizonyult. E vegyületek ionszelektív elektródban való alkalmazását az Általános és Analitikai Kémia Tanszéken dolgozták ki. E téma folytatásaként feladatom volt a nemzetközi irodalomban BME 44 -gyel jelölt K<sup>+</sup> ionofór módosítása oly módon, hogy további kapcsolásra alkalmas funkciós csoportot építsék a molekulába. Megvalósítottam egy olyan allil-oxi származék szintézisét (BR 0297), amelyről elektroanalitikai vizsgálatokkal bebizonyítottam, hogy az újabb heteroatom beépítése nem befolyásolta a komplexképzés szelektivitását.

A fenti munkával párhuzamosan megterveztünk egy a BME 44 -gyel analóg szerkezetű, de Cs<sup>+</sup> ion szelektív vegyületcsaládot. BC 18/6 alaplakulából kiindulva, 7 lépéses szintézissel előállítottam a BR 0398, BR 0498 és BR 0598 -cal jelölt lakulákat. A lakulák spektrális értékelését követően meghatároztam azok legfontosabb potenciometriás jellemzőit. Az így nyert elektroanalitikai adatokat összevettem az irodalomból már ismert Cs<sup>+</sup> ionofórok megfelelő potenciometriás értékeivel. Az összehasonlítás eredménye alapján megállapítottam, hogy az általam szintetizált lakulák eredményesebben alkalmazhatók a gyakorlati analitikai munkában, mint a közlemények által ismertetett ionofórok.

A szintetizált lakulák egy részén számítógépes konformációanalízist végeztem Makromodell programmal.

## Potenciometriás stripping analízissel a nehézfémek nyomában

Készítette: *Mogyorósi Károly*  
*JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Galbács Zoltán

Környezetvédelmi és ipari szempontból egyaránt fontos a nehézfémek nyomnyi koncentrációinak mérése. A gyors és pontos nagyműszeres eljárások (ICP, MS vagy AAS) mellett a potenciometriás stripping analízisnek (PSA) is juthat szerep az analitikai munkában, mivel egyszerű kivitelezésű, olcsó és kellően kis koncentrációk mérésére alkalmas módszer. Munkám célja gyakorlati feladatokon keresztül vizsgálni a PSA technika előnyeit és korlátait.

A PSA az elektroanalitikai eljárások családjába tartozik, mellyel higanyfilm munkaelektrod használata esetén az amalgámképző fémek tipikusan  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  g/l koncentrációban mérhetők. Vizsgálataimban ólmot és rezet mértem.

Az oxigénes oxidáció hatását igyekeztem felderíteni a higanyfilmre: öregedését, időbeli felhasználhatóságát figyeltem. Egyszer leválasztott higanyfilmmel 100-400 µg/l-es ólomtartalmú oldatokat mértem, a higanyfilm regenerálása nélkül. Vizsgáltam a mérések jellemzőit: az ismételhetséget és a pontosságot.

Ólomtartalmú táplálékkal etetett patkányok agyából vett minták mikrohullámú salétromsavas feltárással készített oldatokat is vizsgáltam. A jel pH-függését és a háttér okozta hibát kerestem. Ebben a mérésorozatban minden mérés előtt új higanyfilmet készítettem és oldott oxigénnel oxidáltam, hogy higanyvegyülettel a mintákat ne szennyezzem.

Foglalkoztam CuO-MgO keverékkatalizátor réztartalmának megállapításával is. A higanyos-oxigénes oxidáció mellett végeztem az analízist, 0.5-2.5 mg/l-es oldatokból. A mérések eredményeit ICP analízis redményeivel hasonlítottam össze.

Gyümölcsleveket, italokat a korábbi tapasztalatok felhasználásával mértem, összehasonlítva az oxigénes és a Hg<sup>2+</sup>-ionokkal végzett oxidációt. A minták egy részében a réz mellett az ólomtartalom is mérhető volt a határértékek alatt.

Vizsgálataim további információkat szolgáltatnak a PSA technika érzékenységről és felhasználhatóságáról, ugyanakkor a mérések további finomításainak lehetőségeit vetik fel.

## Karbamid bioszenzor vizsgálata

Készítette: *Király Róbert*  
*KLTE, Kolloidkémiai Tanszék*

Témavezetők: Dr. Borbély János és Dr. Antal Károly

A bioszenzorok növekvő jelentőségét a különböző analitikai, kémiai, kolloidikai, elektrokémiai és biotechnológiai szakfolyóiratokban megjelenő egyre nagyobb számú közlemény is mutatja. A bioszenzorok alapelvei egyszerűek: egy biológiai komponens egy jelátalakítóhoz kötődik. A bioszenzorok néhány olyan tulajdonsággal rendelkeznek, amelyek vonzóvá teszik őket: kicsik, használatuk egyszerű, hordozhatók, nincs addíciós reagens, stb.. A bioszenzorok fejlesztésének és alkalmazásának legnagyobb jelentősége a klinikai- és környezetvédelmi kémiában várható. Ezekkel az eszközökkel lehetővé válhat az eddig hosszú, eszközigenyes analitikai vizsgálatok elkerülése.

A karbamid bioszenzor egyike a széleskörűen kutatott molekuláris érzékelőknek, többféle próbálkozás van az elvi és technikai megoldására, de eddig a gyakorlatban használható, elfogadható eszköz még nem készült. Mind az egyetemünkön, mind a tanszékünkön foglalkoztak speciális elektrodok kifejlesztésével, melyek szakmai háttérrel biztosítanak a kutatásunkhoz.

A méréseinkhez ammóniumion-szelektív elektrodot használunk kettős diffúziós határretegű Ag/AgCl vonatkozási elektrodokkal szemben. Az elrendezés NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ra  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentráció tartományban ad lineáris választ. Kardbab (*Canavalia ensiformis* L.) száraz sziklevelének örleményét használjuk biológiai részként, az elektrod módosítására.

A mérési körülmények kialakításával vizsgáljuk az enzim és az elektrod működését befolyásoló tényezőket (ionok, pH, hőmérséklet, a bioaktív rész mennyisége, életideje, reprodukálhatóság).

Dializáló membránnal történő immobilizálás esetén a linearitás  $1 \times 10^{-4}$ - $5 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentráció tartományban reprodukálható volt, a meredekség 46-49 mVmol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> között volt. A pH hatása nem volt számottevő a pH=6-8 tartományban, ami az ammóniumion koncentráció eloszlással magyarázható. A vizsgált hőmérsékleti tartományban az elektrod érzékenysége lényegesen nem változott. Ennek az elektrodnak a beállási ideje a diffúziós folyamatok által meghatározott. A mérésekből megállapítható, hogy ez a karbamid-érzékeny bioszenzor stabil, kategóriájában hosszú életidejű és mérései reprodukálhatók. Jelen állapotában gyakorlati felhasználásra még nem alkalmas beállási ideje, valamint a biológiai aktív rész kialakításának összetettsége miatt.

Jelenleg olyan polimert keresünk, amelyben lehetséges a babörlemény immobilizálása. Ezért megvizsgáltunk különböző fizikai térhálókat, polivinil-alkohol, polivinil-acetát és ezek különböző keverékeit, valamint kovalens kötéssel kialakított térhálókat, melyeket hidroxetil-metakrilát és poli-etilén-glikol-dimetakrilát monomerek különböző arányával állítottunk elő. Megvizsgáltuk az előbb említett polimerek immobilizáló képességét, az elektrod meredekségére és érzékenységre gyakorolt hatásukat, és elemeztük a választópotenciál függvényeket. Modelléztük <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> izotóp segítségével az ammóniumion mozgását a polimerekben.

Mérési eredményeink alapján tervezzük egy olyan bioszenzor kifejlesztését, amely alapul szolgálhat egy a gyakorlatban is alkalmazható termék készítéséhez.

A kutatást az MKM PFP 4276/1997 projekt támogatja.



## Légekőri aeroszol széntartalmú anyagainak termikus tulajdonságai.

Készítette: Hoffer András  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Dr. Gelencsér András

A légekőri kutatásokban mindössze néhány éve vált nyilvánvalóvá, hogy az éghajlat alakításáért az üvegházhatású gázok mellett a légekőri finom aeroszol (<1 µm) is felelős. Közvetlen és közvetett hatásának megértéséhez nélkülözhetetlen kémiai összetételének ismerete. A fő szerves alkotók meghatározása rutinfeladat, azonban a szűrőre gyűjtött aeroszolban található összes szén csak csekély hányadát (15-20%) sikerült eddig egyedi vegyületekhez rendelni. Az összes szén mennyiségi meghatározását leggyakrabban termikus módszerrel végzik (EGA - Evolved Gas Analysis). E termikus módszer alkalmazása során bizonyos esetekben lehetőség van arra, hogy a minta egyre magasabb hőmérsékleten bekövetkező oxidációja során keletkező széndioxid koncentrációját mérjük, így egy termogramot kapunk. E termogram a mennyiségi információ felül már a vegyületek oxidálhatóságára vonatkozó minőségi információkat is hordoz. Kísérleteink során mi is ilyen módszert használtunk mintaelőkészítéssel (kifűtés és vizes extrakció) kombinálva légekőri háttéraeroszol szerves összetevőinek jellemzésére. Azt találtuk, hogy a finom részecskék termogramja egy jól reprodukálható kettős csúcshoz áll. A második csúcs helye közel esett az összehasonlítás céljából elemzett huminsav standard csúcshoz. 250°C -on levegőben történő kifűtés után az összes szén jelentős része (65%-a) eltávozik, 340°C-os kifűtés után csak kis mennyiségű (1,8%) szén marad. A 340°C-os kifűtés után maradó szén mennyisége és a független optikai módszerrel meghatározott korom mennyisége között 99,9 %-os valószínűségi szinten szignifikáns összefüggést találtunk. A minták vizes extrakciója a teljes szén közel felét (48%) eltávolítja a szűrőről. A nagyobb részecskeméretű (1-10 és >10 µm) frakciók termogramjai egymáshoz hasonlóak, de különböznek a finom részecskék termogramjától, utalva a finom és durva részecskék eltérő eredetére. A szén mennyiségének nagy része (87%-a) a finom részecsketarományban van. Az eredmények alapján feltételezhető, hogy a finom frakcióban a szerves anyag nagy része természetes makromolekulákból áll, melyek poláris, hidrofíli funkciókat tartalmaznak.

A. Gelencsér, A. Hoffer, Á. Molnár, Z. Krivácsy, Gy. Kiss, E. Mészáros 1998: Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site, *Atmos. Environ.* Közl. elküldve.

## Szerves savak meghatározása légekőri aeroszolon kapilláris elektroforézissel

Készítette: Temesi Dóra  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Krivácsy Zoltán

Kis molekulatömegű szerves savak a légekőri aeroszolban előfordulhatnak gáz fázisban, csapadékban és aeroszolban. Gázfázisban és csapadékban az illékonyabb monokarbonsavak találhatók jelentősebb mennyiségben. Aeroszolokban általában a kevésbé illékony dikarbonsavak dominálnak.

Ezen savak légekőri vizsgálata több szempontból is fontos. Mivel más szerves vegyületekhez képest viszonylag nagy koncentrációban fordulnak elő és vízben jól oldódnak, jelentős mértékben befolyásolhatják a csapadék és az aeroszol savasságát. Egyes felmérések szerint a szerves savak a csapadék szabad savtartalmának akár a 35%-át is okozhatják. A tanszék által városi aeroszolon végzett kutatások arra is rámutattak, hogy a szerves savak 70-90%-a a finom méretű, 2 µm átmérőjűnél kisebb aeroszol részecskéken található. A méret szerinti eloszlás és a jó vízoldhatóság alapján feltételezhető, hogy ezek a vegyületek szerepet játszanak a kondenzációs magvak kialakításában és a felhőképződésben is.

A szerves savak légekőri szerepének vizsgálatához elsődlegesen a szerves savak légekőri koncentrációjának pontforrás(ok)tól mentes, úgynevezett háttér helyeken való ismeretere van szükségünk.

Ezért munkánk fő célja egy olyan kapilláris elektroforézises módszer kifejlesztése volt, amellyel a légekőri aeroszolban található szerves karbonsavak nagy érzékenységgel vizsgálhatók. A városi aeroszokra korábban alkalmazott eljárás továbbfejlesztésével jelentős érzékenységnövekedést értünk el és az új eljárás alkalmasnak bizonyult kis mennyiségű oxálsav, malonsav, hangyasav, borostyánkősav, ecetsav mennyiségi meghatározására.

Az újonnan kifejlesztett módszert magyarországi (K-puszta, regionális, kontinentális háttér) és írországi (Mace Head, tengeri háttér) aeroszoliminták vizsgálatára alkalmaztuk. Megállapítottuk, hogy az eltérő jellegű mintavételi helyek ellenére mindkét fajta mintában az oxálsav a meghatározó komponens.

## Bór és foszfortartalmú üvegszén indikátorelektrod alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata argentometriás potenciometriás titrálásoknál

Készítette: Guzsváry Valéria  
 Újvidéki Egyetem, Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Gaál Ferenc

A munka azonos karbonizációs hőmérsékleten (1000 °C) előállított üvegszén indikátorelektrodok (tisztá, 0,6 % bórtartalmú, 1,0 % foszfortartalmú) alkalmazási lehetőségeivel foglalkozik. Az argentometriás potenciometriás titrálásokat úgy nulla, mint állandó áramintenzitáson végeztük. Méréseink alapján a bórtartalmú üvegszén elektrod előnyösebbnek bizonyult úgy a foszfortartalmú, mint a tisztá üvegszén elektrodnál. Fenti következtetésünket bizonyítják a teszt-rendszerek ciklikus voltammogramjai is[1]. Méréseink folyamán vizsgáltuk az indikátorelektrodok felületének csiszolással(aluminium-oxid szuszpenzió) való előkészítését a titrálásokhoz. Véggkövetkeztetésként megállapítást nyert, hogy a potenciometriás titrálások végpontjelzésénél:

- pozitív irányú áramkör-terheléskor ( $I=1 \mu A$ ) az elektrodok felületét minden mérés előtt csiszolással elő kell készíteni.
  - negatív irányú áramkör terheléskor ( $I=1 \mu A$ ) az elektrodok felületét nem kell minden mérés előtt csiszolatos előkészítésnek alávetni.
  - a bórtartalmú elektrodal rögzített titrálási görbék alakja negatív polarizálás esetén(kloridok, bromidok és jodidok meghatározásakor is.) minőségében nem marad el a "Sigrí Electrgraphit" üvegszén és az ezüst-elektrodal kapott titrálási görbéknel.
3. Bjelica, L., Jovanovic,Lj., Lausevicz, M., Lausevic, Z.: XIV. Jugoslovenski Simpozijum o elektrohemiji, Becici, 15-18 jun.1998, Knjiga radova, 49-50.

## SZERVES KÉMIA A TAGOZAT

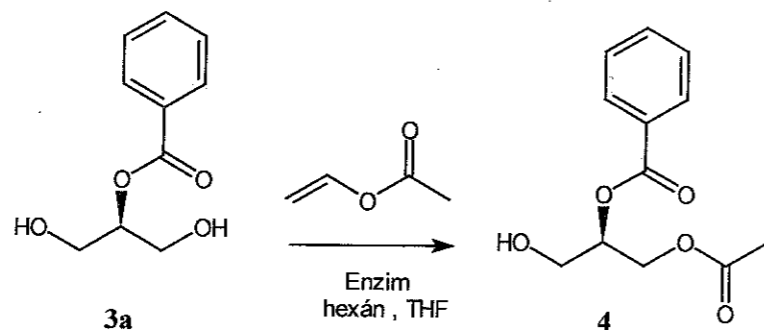


## A 2-benzoiloxi-1,3-propándiol előállítása és enzimatis acilezésének vizsgálata

Készítette: Bócai Viktória  
BME, Szerves Kémia Tanszék

Témavezetők: Dr. Poppe László (BME - MTA KKKI) és Dr. Novák Lajos

A BME Szerves Kémia tanszékén készített TDK munkám témája 2-benzoiloxi-1,3-propándiol enzimatis acilezésének vizsgálata volt. Legjobb tudomásunk szerint a 2-es helyzetben aciloxi-szubsztituált 1,3-propándiolok enzimatis átalakításait eddig még senki sem tanulmányozta, holott az így nyerhető királis származékok szintetikus célokra általánosan felhasználható vegyületeknek ígérkeznek. Ez a munka - melyben vizsgáltuk a 2-benzoiloxi-1,3-propándiol (3a) előállítási lehetőségeit és enzimatis deszimmetrizálását - ezt a hiányt igyekszik betölteni.



Az általunk vizsgált lipáz enzimekkel (PPL, PsL, AkL, CcL, LN, LG lipáz, Novozim 435) minden esetben - eltérő kitermeléssel és enantiomertisztasággal - *R* konfigurációjú terméket (4) nyertünk. A legmagasabb szelektivitást a PPL enzim esetében tapasztaltuk, mely jó termeléssel több, mint 95%-os enantiomer tisztaságú monoacetátot (4) eredményezett. Munkánkban műszeres módszerekkel ill. kémiai hozzárendeléssel meghatároztuk az optikailag aktív formában általános szintézisintermedierként jól használható vegyület (4) enantiomer tisztaságát és abszolút konfigurációját.

## Ferroelektromos folyadékkristályos polimerek előállítása

Készítette: Pozsgay András György  
BME, Műanyag és Gumiipari Tanszék

Témavezetők: dr. Fodorné Csorba Katalin és dr. Vargha Viktória

A folyadékkristályos anyagokat az élet számos területén használják már, de felhasználásukra egyre újabb lehetőségek nyílnak. A folyadékkristályok legfontosabb felhasználási területei: folyadékkristályos kijelzők, optikai elemek, hőmérséklet kijelzők, kémiai szintézisekben segédanyagok. Annak ellenére, hogy az élet számos területén használják őket a kutatások hajtóerejét még ma is a kijelzőtechnika igényei jelentik.

Magyarországon a Magyar Tudományos Akadémia Szilárdtestfizikai Kutató Intézetében foglalkoznak alapkutatóval a folyadékkristályok területén. A Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag és Gumiipari Tanszékén 1995. óta folynak kutatások ferroelektromos folyadékkristály polimerek után. Eddig a kutatás fő iránya a különböző, megfelelő tulajdonságú monomer előállítása volt. A polimerizációra, illetve polimeranalóg reakciókra lényegesen kisebb munka fordítódott. Ebbe a munkába kapcsolódtam be, és ezt szeretném folytatni a továbbiakban is.

Célom olyan különböző polimerek, monomerek előállítása és előállítási reakcióinak vizsgálata, amelyek vagy már rendelkeznek a megfelelő tulajdonságokkal, vagy modellvegyületeként szolgálnak ilyen tulajdonságú anyagok előállításához.

A munkám két fő részre tagolódik, egyrészt monomerszintézis, másrészt polimerek előállítása polimerizációval, vagy polimeranalóg átalakítással.

Többféle polimerizációs technika végigpróbálása, végiggondolása után a szilán polimer előállítása tűnik járható útnak. A polimerizációs modellkísérletek elvégzése után egy monomerpár szintézisével kezdtem el foglalkozni. Ezek 4'-(2-metil-butiloxi)-fenil-4-(10-undeceniloxi)-benzoát, és homológja a 4'-(2-metil-butiloxi)-fenil-4-(9-deceniloxi)-benzoát.

A folyadékkristályos polimerek előállításáról, előállításuk nehézségeiről szól ez a dolgozat.

**Biciklusos benzoxialkil-aminok szintézise**

*Készítette: Nagy Zoltán Tamás  
BME, Szerves Kémiai Technológia Tanszék*

Témavezető: Dr. Ágai Béla

A szívre és keringési rendszerre ható gyógyszerek iránti kereslet jelentősen növekedett az utóbbi évtizedben, 1993-ban a világon eladott cardiovascularis szerek forgalma elérte a 38 milliárd \$-t. A Szerves Kémiai Technológia Tanszéken 1993-ban indult kutatás célja olyan molekulák szintézise volt, melyek a káliumion transzport befolyásolásán keresztül fejtik ki vérnyomáscsökkentő hatásukat. Az új vegyületcsalád számos képviselője olyan kedvező egyéb farmakológiai tulajdonságokkal rendelkezett, hogy szükségessé vált a kémiai szerkezet és a biológiai hatás közötti összefüggés mélyrehatóbb tanulmányozása.

Feladatomban volt a három szerkezeti egységből álló molekula két elemének szisztematikus módosítása farmakológiai vizsgálatok céljára. A 4-szubsztituált-aril-piperidin származékok szintézisét optimalítottam. A hagyományos oldószeres és ömlesztéses reakciókon kívül megvalósítottam a célvegyületek előállítását mikrohullámú technika alkalmazásával. A reakció hőszínezetét, az aktiválási paramétereket DSC módszerrel határoztam meg. A vegyületek szerkezetét  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumaik alapján igazoltam. Egy esetben két dimenziós NMR felvétellel a pontos jel hozzárendelést is elvégeztem.

Az előállított vegyületcsalád farmakológiai vizsgálatának eredményeinek alapján remény van arra, hogy egyes vegyületek képesek lesznek a szívinfarktus okozta elváltozásokat kivédeni, míg mások a szorongás, depresszió ellen lehetnek hatásosak.

A kutatások eredményét két szabadalmi bejelentés foglalja össze (1085/98, 1086/98).

**Reactivity of chalcogen bridged diarsenic compounds towards oxidative systems**

*Készítette: Lucia Raica  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Luminita Silaghi-Dimitreascu

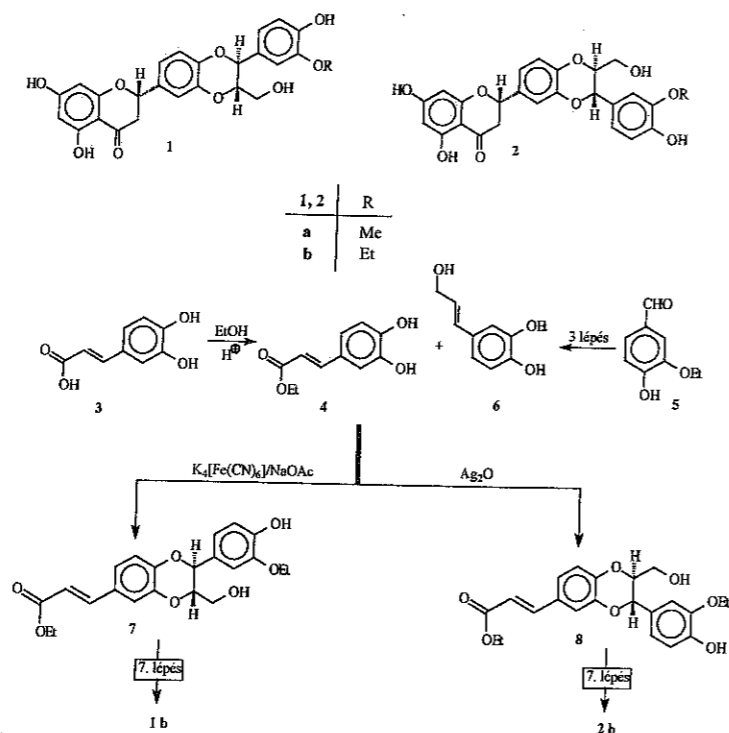
Diaarsenic compounds containing two arsenic(III) atoms bridged by a chalcogen,  $\text{R}_2\text{As}-\text{X}-\text{AsR}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ,  $\text{R} = \text{methyl, phenyl}$ ) were treated with various oxidising reagents:  $t\text{-BuOOH}$ , sulphur, halogens in inert and anhydrous media in 1:1 and 1:2 molar ratio in order to obtain diarsenic compounds with  $\text{As(III)/As(V)}$  and  $\text{As(V)/As(V)}$  in their molecules. The reaction products were identified and investigated by elemental analysis, infrared, NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) and mass spectra. The influence of the chalcogen and organic groups on the preservation or breaking of the  $\text{As}-\text{X}-\text{As}$  bridged is discussed. The experimental data were correlated with a theoretical approach of these systems

## Antioxidáns hatású flavanolignánok etil-analógjainak szintézise

Készítette: Bakondi Edina  
 KLTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Antus Sándor

A májkárosodások hatékony gyógyszerének, a Legalon®-nak hatóanyaga a *Silybum marianum*-ból (máriatövis) izolált flavanolignán keverék. E növény Magyarországon honos fehérvirágú változatából a (-)-silandrint (**1a**) és (-)-izosilandrint (**2a**) izolálták. Diákköri munkám során a májvédő és antioxidáns hatás és szerkezet összefüggésének vizsgálatához e vegyületek (**1a**, **2a**) fokozott lipoidoldhatóságú etil-analógjainak (**1b**, **2b**) a szintézisét dolgoztam ki.



A 12 lépéses szintézis kulcslépése a kereskedelemben könnyen hozzáférhető kávésavból (**3**) és etil-vanillinból (**5**) nyert fenol-származékok (**4**, **6**) regioselektív kapcsolása (**4** + **6** → **7** ill. **4** + **6** → **8**) volt. Az így kapott 1,4-benzodioxán regioizomerek telítetlen oldalláncának reaktivitását kihasználtam, 7 lépésben építettem ki a célvegyületeim kromanon-gyűrűjét.

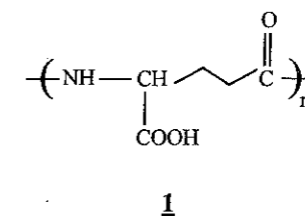
## Poli- $\gamma$ -glutaminsav bioszintézise és kémiai átalakítása

Készítette: Bak István  
 KLTE, Kolloidkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Borbély János

Napjaink egyik fő problémáját a természetbe nagy mennyiségben kikerülő szintetikus polimerek okozzák, melyek nem, vagy csak nagyon nehezen bomlanak le. Ezért kerülnek egyre jobban előtérbe a biodegradábilis makromolekulák. Ezek legjelentősebb forrásai lehetnek a mikroorganizmusok által termelt extra- illetve intracelluláris proteinek. Ezért fordult érdeklődésünk a *Bacillus licheniformis* által termelt poli- $\gamma$ -glutaminsav ( $\gamma$ -PGA) felé.

A  $\gamma$ -PGA egy vízoldható, baktériumok által termelt, extracelluláris protein, melyben a glutaminsav egységek az **1**-es szerkezettel jellemzett módon, a  $\gamma$ -karboxil csoportjaikon keresztül kapcsolódnak össze:



Az említett protein szabadon maradt karboxil csoportjai révén lehetőség nyílik ezen polimer különböző származékainak előállítására. Célunk ugyanis olyan észter-származékok és térhálós rendszerek előállítása melyek biológiai úton lebonthatóak.

Munkánk során elsőként a szintézisek kiindulási anyagául szolgáló proteint állítottuk elő, egy három lépéses mikrobiológiai folyamattal.

Kutatásaink következő lépéseként kívánjuk megvalósítani az oktadecil-, vinil-, ill. akrilolil-származékok előállítását.

A vinil és akrilolil származékok ugyanis térhálósítás után enzimatikusan lebontható szerkezetet alkothatnak és így alkalmasak lesznek olyan gyógyászati felhasználásra, mint például retardált gyógyszerek mátrixanyaga vagy sejtek immobilizálása a szervezetben.

## Inozit típusú enzim inhibitor modellek szintézise

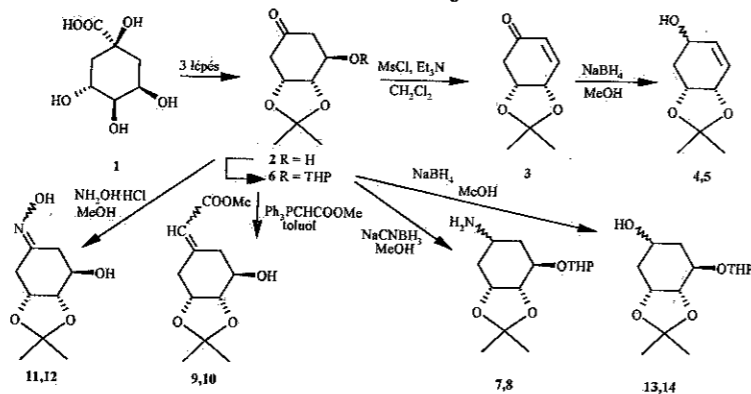
Készítette: Gorzsás András  
 KLTE, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport

Témavezetők: Dr. Pelyvás F. István és Tóth Zoltán Gábor

Az inozitok és származékai fontos szerepet játszanak a sejtek közötti kommunikációban, mint a sejteken belüli  $\text{Ca}^{2+}$ -iontranszportért felelős másodlagos hírvivők. A foszforilezett származékoknak kiemelkedő szerepe van a sejtek válaszadási mechanizmusában. Ezen folyamatokban résztvevő enzimek és egyszerű szerkezetű vegyületek biológiai szerepének vizsgálata, a szerkezet-hatás összefüggés tanulmányozása érdekében számos kutatóműhely foglalkozik a természetben megtalálható second messengerek analógjainak szintézisével.

Munkánk során olyan karbociklusos vegyületeket és foszforilezett származékokat állítottunk elő, melyek várhatóan biológiai aktivitással rendelkezhetnek.

D-(+)-Kinasavból (1) 3 lépésben a 2 ciklohexanont nyertük, amely további reakcióink ideális kiindulási anyaga. A 2 vegyületből eliminációval kapott 3 enont redukálva a 4 és 5 izomereket nyertük. A 2-en tetrahidropiranyl védőcsoport kialakítása után (6), elvégezve a redukciót újabb két izomert izoláltunk. A 2 vegyület karbonil-csoportja amino-csoporttá alakítható 2 lépésben, oximon keresztül redukcióval, illetve egy lépésben, redukzív aminálással (7,8). A glikozidáz-enzim inhibitor tulajdonsággal rendelkező pszeudo-cukrok, elágazó láncú ciklitek előállítása érdekében a 2 keton karbonil-csoportján Wittig-reakciót végrehajtva a 9,10 E/Z izomereket kaptuk, mely kettőskötésének és metil-észterének redukciójával várhatóan biológiailag aktív vegyületekhez jutunk.



A továbbiakban tervezzük a szabad hidroxil-csoportot tartalmazó vegyületek foszforilezését, mely reakciókkal a természetben megtalálható second messenger szerkezetanalógjait kívánjuk előállítani.

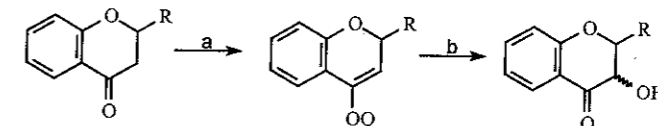
## Gyűrűs $\alpha$ -hidroxi-ketonok enantioszelektív előállítása

Készítette: Kiss Attila  
 KLTE, Szerves Kémiai Tanszék

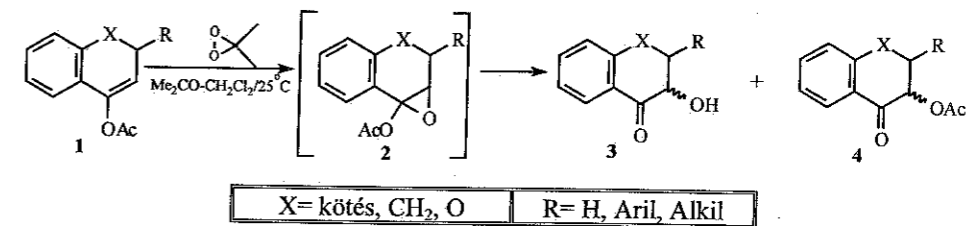
Témavezető: Dr. Patonay Tamás

A gyűrűs  $\alpha$ -hidroxi-ketonok mind a természetben előforduló, mind pedig a szintetikus vegyületek előállításának építőelemei, így ezen vegyületek szintézise jelentős feladat.

A 2-es helyzetben szubsztituált 3-hidroxi-kromanonok előállítása megvalósítható egy enoléter vagy -észter elektrofil oxidálószerrel történő reakciójával.



A kiindulási 1 enolacetátokat nitrogén atmoszférában 2-acetoxi-propénnel, metánszulfonsav katalizátor jelenlétében állítottam elő. Az 1 enolacetátokat dimetil-dioxiránnal reagáltatva a körülményektől függően a 2  $\alpha$ -acetoxi-epoxidokat és/vagy a 3  $\alpha$ -hidroxi-ketont és a 4  $\alpha$ -acetoxi-ketont kaptam.



Tanulmányoztam a termékarányt befolyásoló tényezőket és a 2 epoxidok reaktivitását. Megvizsgáltam az oxidáció enantioszelektív tételének lehetőségét is. Ez – tekintettel a reagens akirális jellegére – királis, nem racém katalizátor alkalmazásával érhető el. A dimetil-dioxirános oxidációt Jacobsen-katalizátor jelenlétében elvégezve és a termékeket polarimetriásan vagy királis HPLC segítségével vizsgálva megállapítottam, hogy a hidroxilálás /acetoxilálás a körülményektől függő mértékben, de számottevő enantioszelektivitással játszódik le. A termékek abszolút konfigurációjának ismeretében javaslatot tettem az epoxid gyűrű felnyílásának és átrendeződésének mechanizmusára.

A módszer további  $\alpha$ -hidroxi-keto-funkciót tartalmazó vegyületekre való kiterjesztését és a maximális enantioszelekció elérését célzó kísérletek jelenleg is folynak.



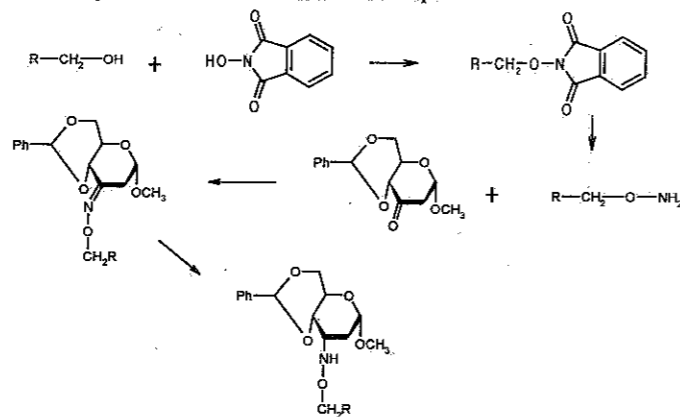
## N-hidroxi-glikozidok szintézise

Készítette: Papp Helga  
 KLTE, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport  
 KLTE, MTA Gyógyszerészi Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr Sztaricskai Ferenc és Hornyák Miklós

1965-ben Isiba és munkatársai egy új vegyületet izoláltak a *Streptomyces carcinostaticus* fermentlevéből, melyet neocarcinostatinnak neveztek el. 1987-ben újabb antibiotikumokat találtak: a calicheamicin  $\gamma_1^1$ -t és az esperamicint, 1989-ben a dynemicint és legvégül 1991-ben a kedarcidint. Ezek mindegyikében egyaránt felfedezhető az én-diin csoport. Ezen funkciócsoportot tartalmazó vegyület családnak nagyon jó daganatellenes és antibiotikus hatása van. Rendkívül jól alkalmazható a Gram-pozitív és -negatív baktériumok ellen.

A munkánk során célunk az volt, hogy az ismert antibiotikumokban elsőként megfigyelt N-hidroxi-glikozilkötést tartalmazó diszacharidokat szintetizáljunk. Az antibiotikumok N-hidroxi-glikozid egysége nagyon fontos szerepet játszik a DNS-hez való szelektív kötődésben. Ennek megvalósítása érdekében védőcsoportot tartalmazó szénhidrátról indultunk ki, és ezzel N-hidroxi-ftálimidet glikozileztünk. A képződő anomer termékeket elválasztottuk, és hidrazin-hidráttal, 40%-os metil-aminnal valamint etilén-diaminnal megkíséreltük a ftaloid védőcsoportot elbontani. Az előállított aminos-glikozidot 4,6-O-benzilidén-2-dezoxi- $\alpha$ -D-eritro-hexopiran-3-ulózzal reagáltattuk és oxim származék keletkezett, melyet absz. metanolos közegben nátrium-ciano-borohidriddel redukáltunk. A redukciót sikerült sztereoselektíven elvégezni. További terveink között szerepel aminos-glikozidok és ulóz származékok kondenzációjával kapott oxim vegyületek szelektív redukciójának tanulmányozása és új aminos-glikozidok előállítása. Illetve olyan cukor származékok előállítása, melyek nem tartalmaznak védőcsoportot.



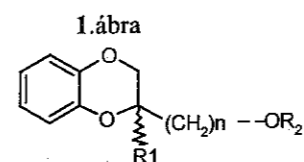
## Királis GC-s elválaszthatóság és a molekulaszervezeti sajátosságok összefüggéseinek vizsgálata O-heterociklusos vegyületek körében

Készítette: Nagy Emőke  
 KLTE, Szerves Kémiai Tanszék

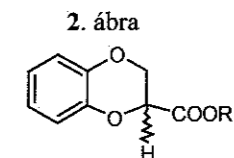
Témavezető: Dr Nagy Erzsébet

Az utóbbi években a királis vegyületek kutatása mind biológiai, mind kémiai területen előtérbe került, mivel bebizonyosodott, hogy számos optikailag aktív vegyület antipodjainak biológiai aktivitása eltérő.

Diákköri munkám során potenciálisan májvédő és antioxidáns hatású királis 1,4-benzodioxánszármazékok (1,2) enantiomerfeleslegének gázkromatográfiás meghatározásával foglalkoztam.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n
a	H	H	1
b	Me	Me	2
c	H	Ac	1
d	Me	Ac	2



	a	b	c	d	e	f
R	Me	Et	n-Pr	n-Hept	c-Hex	Bn

Az enantiomerek elválasztását permetilezett  $\beta$ -ciklodextrin alapú állófázison végeztem. A megfelelő elválasztási körülmények meghatározásához optimalizáltam a vivőgáz sebességét, a kolonnater indulási hőmérsékletét, a hőfokprogram felfűtési sebességét illetve izoterm módszernél a kolonnater hőmérsékletét, valamint a kolonna terhelhetőségét.

Hasonló alapvázú, de eltérő nagyságú és hidrofobicitású láncot tartalmazó észterek (2a-f) elválasztása kapcsán egyértelmű összefüggést találtunk a szerkezet és az elválasztás paramétere között, és meghatároztuk a szelektivitást ( $\alpha$ ), az elválasztási tényezőt ( $R_S$ ), valamint ezek alapján a kötődés erősségét jellemző  $-\Delta\Delta G_a$  és  $-\Delta\Delta G_{RS}$  szabadentalpia értékeket.

Ezen adatok, valamint a vegyületek hidrofobicitását jellemző Hansch-féle  $\Pi$ -paraméter közötti összefüggések elemzésekor úgy találtuk, hogy legerősebb a királis kötődés, és így legjobb az elválasztás az 1-3 szénatomszámú oldalláncot tartalmazó észterek (2a-c) esetében.

## Új típusú ciklitek szintézise

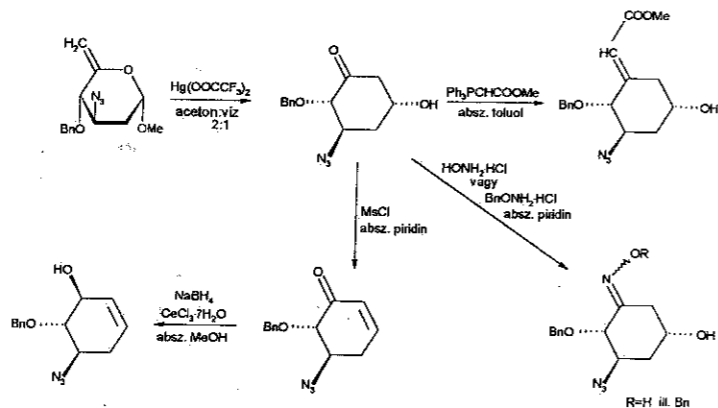
SzvsA11

Készítette: Kovács Elza  
 KLTE, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport  
 KLTE, MTA Gyógyszerészi Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Pelyvás F. István és Tóth Zoltán Gábor

Az utóbbi évtizedekben a kutatók egyre nagyobb figyelmet fordítanak az inozitok, az anhidro-, amino- és elágazó lánccú ciklitek, valamint a karbociklusos szénhidrát származékok előállítására, illetve a szerkezetük és biológiai hatások közötti összefüggések tanulmányozására. E vegyületek közül számos *in vivo* körülmények között jelentős fiziológiai hatással rendelkezik, enziminhibáló, antibakteriális, antifungális és daganatgátló hatását is leírták<sup>1,2</sup>.

Ciklitek szintézisére megfelelő kiindulási anyagok a különböző monoszacharid származékok. Munkánk során D-glükózból tíz lépésben metil-3-azido-4-O-benzil-2,3-didezoxi- $\alpha$ -D-arabino-hex-5-enopiranozidot állítottuk elő<sup>3</sup>, majd ezt a Ferrier gyűrűtranszformációs reakció<sup>4</sup> eredményeként karbociklusos vegyületté alakítottuk. Az így nyert (2S,3R,5R/S)-2-O-benzil-3-azido-5-hidroxi-ciklohexanon kulcsszerepet játszik az általunk tervezett, új típusú ciklitek előállításában, amelyek például az aktinobolinhoz, a GS 4104-hez, illetve az antikapszinhoz hasonló szerkezetű karbociklusos antibiotikum-modellek.



### Irodalom

1. T. Posternak: *The Cyclitols*, Hermann, Paris (1965)
2. G. Legler: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **48** (1990) 319-384
3. I. F. Pelyvás, M. Mádi-Puskás, Z. G. Tóth, Zs. Varga, M. Hornyák, Gy. Batta, F. Sztaricskai: *J. Antibiotics* **48** (1995) 683-695
4. R. J. Ferrier: *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, (1979) 1455

## QSAR vizsgálatok antikonvulens barbiturátokkal

SzvsA12

Készítette: Oana Martin  
 Temesvári Egyetem - West University of Timișoara

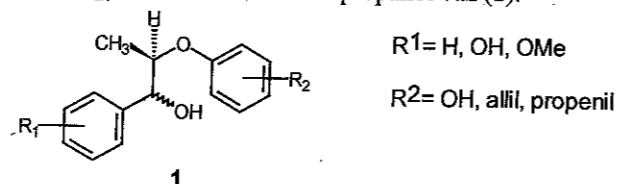
Témavezetők: Nutun, R. Dr. és Simon, Z. dr.

## Kísérletek 8.O,4'-típusú neolignánok enantioszelektív előállítására

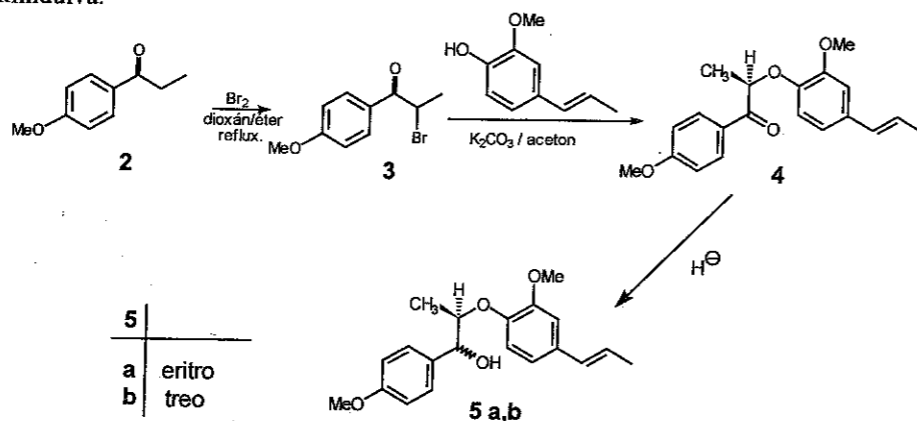
Készítette: Kónya Krisztina  
 KLTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Antus Sándor

A természetben előforduló lignán származékok farmakológiailag érdekes családját alkotják a 8.O,4'-típusú neolignánok. E természetes anyagok többnyire a Dél-Amerikában honos *Myristicaceae* családba tartozó növények leveléből izolálhatók, és jellemző szerkezeti egységük az eritro vagy treo-1-aryl-2-arlóxi-propanol váz (1).



Diákköri munkám során e természetes anyagok előállítására általánosan alkalmas szintézisút kidolgozására törekedtem a könnyen hozzáférhető p-metoxi-propiofenonból (2) kiindulva.



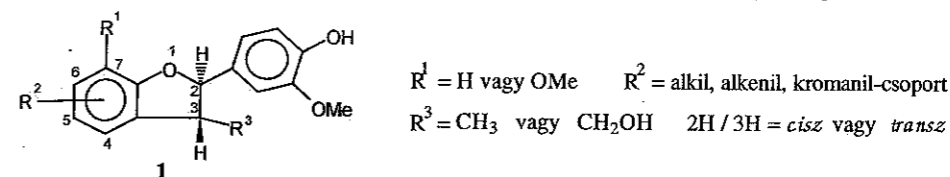
Első lépésben a célvegyületek szén-oxigén kötésének kialakításához szükséges brómvegyületet állítottam elő (2  $\rightarrow$  3), majd ezzel az izoeugenolt alkilezve a 4 keton racemátját kaptam meg. E vegyület diasztereoselektív redukciójával jutottam jó termeléssel (98%) az 5a eritro-alkoholhoz, melynek különféle lipázokkal (*Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas fluorescens*) végzett kinetikus rezolválását tanulmányoztam behatóan.

## A (+)-1, 2S, 3S, 4, 4a, 9a-hexahidro-dibenzo[b]furán előállítása és kiroptikai sajátságának tanulmányozása

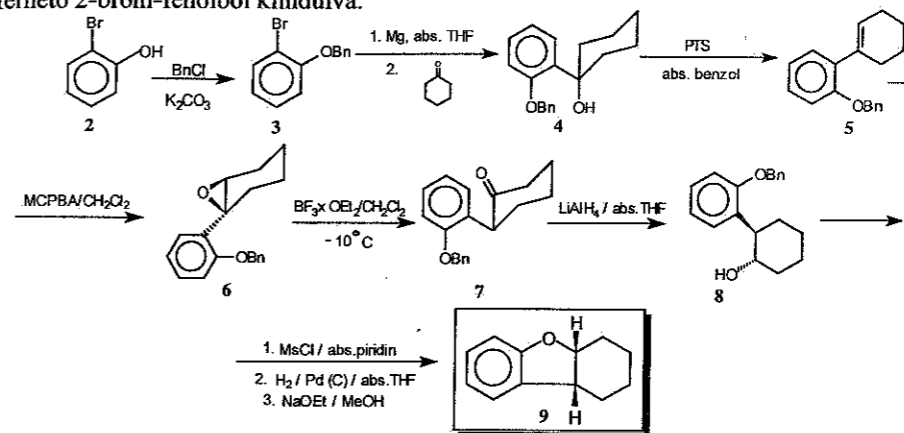
Készítette: Várkondi Brigitta  
 KLTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Antus Sándor

A természetben előforduló O-heterociklusos vegyületek egyik farmakológiailag is érdekes csoportját a 2-aryl-2,3-dihidro-benzo[b]furán vázas vegyületek (1) alkotják.



E vegyületek szerkezetfelderítésének és hatás-szerkezet összefüggéseket feltáró vizsgálataimnak fontos kérdése a C-2 és C-3 kiralitás centrumok abszolút konfigurációjának meghatározása. Diákköri munkám során kiroptikai (CD) vizsgálatokhoz modell vegyületként a fent említett anyagok kromofor rendszerét magába foglaló 2,3-dihidro-benzo[b]furán származékot (9) állítottam elő, sztereokonrollált 11 lépéses szintézissel a könnyen hozzáférhető 2-bróm-fenolból kiindulva.



E vizsgálatoktól azt reméljük, hogy a heterogyűrű abszolút konformációja és a benzol kromofor kiroptikai sajátsága között olyan összefüggés fogalmazható meg, amely alkalmas lesz a fent említett természetes anyagok abszolút konfigurációjának kiroptikai úton történő meghatározására is.

## Izotóp-jelzett pterokarpánok előállítása és tömegspektrometriai vizsgálata

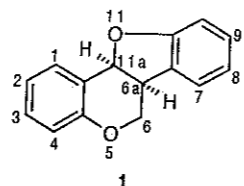
SzvsA15

Készítette: Tóth Eszter  
KLTE, Szerves Kémiai Tanszék

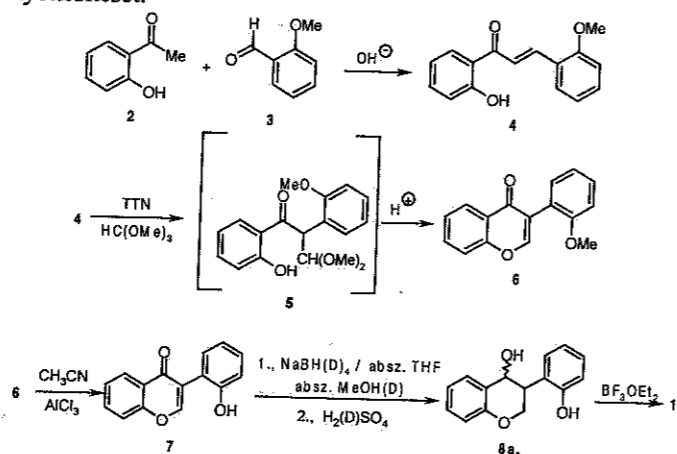
Témavezetők: Dr. Dinya Zoltán és Dr. Prof. Antus Sándor

A pterokarpánok a természetben előforduló farmakológiailag aktív izoflavanoidok közé tartoznak. E vegyületek kémiai tulajdonságait már részletesen vizsgálták, de tömegspektrometriai viselkedésükről csak kevés adat lelhető fel az irodalomban.

Tudományos Diákköri munkám során e vegyületek vázát képző 6a,11a-dihidro-6H-benzo[4,5]furo[3,2c]chromen gyűrű rendszer fragmentációját tanulmányoztam.



Vizsgálataimhoz a racém pterokarpánt (1) a könnyen hozzáférhető 2-hidroxiacetofenonból (2) és a szalicilaldehid-metil-éteréből (3) hat lépéses szintézissel állítottam elő olyan úton ami lehetővé tette a C-6,6a,11a szénatomokon lévő hidrogének deutériummal történő helyettesítését.



Az így nyert vegyületek tömegspektrumainak elemzésével igazoltam e gyűrűrendszer főbb fragmentációs törvényszerűségeit.

82

## 3-Subsztituált és 2,3-diszubsztituált kromonok epoxidálása

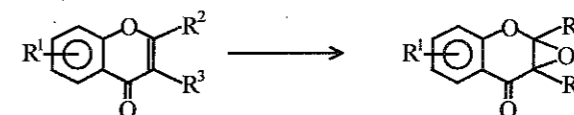
SzvsA16

Készítette: Székely Andrea  
KLTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Lévai Albert

A kromonok és származékaik széles körben elterjedt és jól ismert természetes eredetű szerves vegyületek. Szintézisük és kémiai átalakításaik jelentős hangsúlyt kapnak a heterociklusos kémiai kutatások területén. Ennek eredményeként számos szintézismódszert fejlesztettek ki előállításukra, illetve különféle kémiai átalakításukat valósították meg.

Az epoxidok igen hasznos intermedierek összetett szerkezetű szerves molekulák felépítéséhez. Szintézisük és kémiai átalakításaik tanulmányozása ezért szintén jelentős hangsúlyt kap a szintetikus szerves kémiában. Szintézisüket esetenként megnehezíti a képződött epoxidok sav- és/vagy lúgerzékenysége. Ilyen típusú epoxidok előállíthatók semleges epoxidálási reakciókörülmények között. Mi különböző kromon típusú vegyületek epoxidálását tanulmányoztuk különféle oxidálószerrel felhasználásával.



A flavonok (2-fenil-kromonok) természetes eredetű szerves vegyületek. Epoxidjaik hosszú időn át ismeretlenek voltak, mert sav- és bázisérzékenységük miatt már az epoxidálási körülmények között átalakultak egyéb anyagokká. Jó kitermeléssel megvalósítható szintézisüket a dimetil-dioxirán alkalmazása tette lehetővé.

Az izoflavanok (3-fenil-kromonok) is igen elterjedt természetes eredetű anyagok. Dimetil-dioxirán segítségével sikerült megoldanunk az izoflavanok epoxidálását is. A dimetil-dioxirán és Jacobsen-féle Mn(III)szalén katalizátorok kombinált alkalmazásával optikailag aktív epoxidjaikat is elő tudtuk állítani.

A flavonok és izoflavanok területén végzett epoxidálási kísérletek során nyert tapasztalataink birtokában kísérleteket kezdtünk a 3-subsztituált, illetve 2,3-diszubsztituált kromonok epoxidálásának részletes tanulmányozására.

Vizsgálataink során különféle oxidálószerrel – lúgos hidrogén-peroxid, nátrium-hipo-klorit, dimetil-dioxirán és persavak – végeztünk epoxidálási kísérleteket. Ez egyben azt is jelenti, hogy semleges, lúgos, illetve savas körülmények között is végrehajtottunk epoxidálási reakciókat. E megoldás lehetővé tette az epoxidok stabilitásának a vizsgálatát is. Tanulmányozni kívánjuk a kromon 2-es, illetve 3-as helyzetében található subsztituens által az epoxidálásra vagy az epoxidok stabilitására gyakorolt hatásokat is.

83



**Fém ftalocinainok szintézise szilárd fázisban**

*Készítette: Dan Pantos  
Temesvári Egyetem - West Univerity of Timișoara*

Témavezető: Nutun, R. Dr.

**Bisz-kloroalkil-éterek szintézise a koronaéterek előállításánál**

*Készítette: Laina Dutca  
Temesvári Egyetem - West Univerity of Timișoara*

Témavezető: Nutun, R. Dr.

## Szerinproteáz-inhibítor modellezése szintetikus peptidekkel

Készítette: Mucsi Zoltán  
ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Orosz György, Dr. Perczel András

A természetes szénvegyületek kutatásának egyik legdinamikusabban fejlődő területe a biológiailag aktív peptidok izolálása, szintézise és a szerkezet-hatás összefüggések felderítése. A *Locusta migratoria* idegrendszeréből 1989-ben izolálták a PMPD-2 peptidet és szerkezeti analógiáit. Szerkezetüket szekvenciaanalízissel, spektroszkópiai vizsgálatokkal, majd szintézissel igazolták. Biológiai hatásukat tekintve ezek a kis tagszámú, 35-36 aminosavból felépülő peptidok endopeptidáz inhibitorok. Szerkezeti kompaktságuk és nagyfokú stabilitásuk három  $\beta$ -redőnek és három diszulfidhídnek köszönhető. A 3D szerkezet teljes ismeretében meg lehet jósolni, hogy mely szekvenciareszek lehetnek fontosak az aktív centrum stabilitása szempontjából.

Modellezésünk célja az volt, hogy egy olyan, lehetőleg minél kisebb peptidet szintetizáljunk, amelyben megőrződik az aktív centrum környezete és szerkezete, így a modell inhibíciós hatása az eredeti peptidével összemérhető legyen. A modellpeptid szerkezetének kialakítása érdekében az inaktívnak feltételezett molekularészleteket az eredeti peptid aktív centrumának környezetéből gondolatban eltávolítottuk, így két "töredékpeptid" maradt vissza. Azért, hogy a "csonkított molekulában" az eredeti  $\beta$ -redő szerkezetek megmaradjanak, célszerűbb megfelelő ciklusos modellek elkészítése. Ilyen körülmények között a szintetikus feladat egy tízes tagszámú ciklopeptid és egy hetes tagszámú lineáris peptid szintézise volt, amelyeket végül egyetlen egységgé kellett alakítani. A két peptidlánc szintézisét szilárdfázisú Fmoc technikával hajtottuk végre. Az elkészült peptidfragmenseket oldatfázisban kapcsoltuk össze a kívánt egységgé. A befejező lépés a diszulfidhíd kialakítása volt, amely végül elvezetett a modellezni kívánt szerkezethez. A tisztaságvizsgálatokat  $C_{18}$ -as RP-HPLC oszloppal, a tisztítást FPLC-vel, a szerkezetigazolást aminosavanalízátorral és MS-sel végeztük. A három-dimenziós szerkezet igazolására a későbbiekben NMR-technikát kívánunk alkalmazni, ami remélhetőleg a térszerkezet szempontjából is igazolja majd a modell kiválasztásának helyességét.

## $\alpha,\alpha$ -diszubsztituált aminosavat tartalmazó peptidok szintézise enzimatis lebonthatóság vizsgálatára

Készítette: Nádasi Hajnalka  
ELTE, MTA Peptidkémiai Kutatócsoport  
ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Süliné dr. Vargha Helga

Biológiailag aktív peptidok gyógyszerként való alkalmazásának egyik fő akadálya az exo- és endopeptidázok hatására bekövetkező gyors lebomlás. Az enzim hidrolízis megakadályozásának egyik lehetséges módja  $\alpha,\alpha$ -diszubsztituált aminosavak beépítése a peptidláncba. Az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportban  $\alpha,\alpha$ -difluorometil-ornitil-Glu-His-Phe-Arg-Trp-Gly-OMe-t állítottak elő és meglepő módon azt tapasztalták, hogy amino-peptidáz M hatására a peptid lebomlik, a hidrolizátumban a glutaminsavat kivéve az összes aminosav megjelenik.

Ennek a megfigyelésnek a kivizsgálására  $\alpha,\alpha$ -diszubsztituált aminosavakat tartalmazó modellpeptideket szintetizáltam, egyben azt a kérdést is megvizsgálva, hogy az  $\alpha,\alpha$ -dialkil-aminosavakon kívül az azokhoz közvetlenül kapcsolódó aminosav befolyásolja-e a hidrolízist.

Hogy az enzim hidrolízis követhető legyen HPLC-vel, UV detektálással, Ala-Pro dipeptid-hez kapcsoltam a további aminosavakat, mert az amino-peptidáz nem hasítja ezt a peptid-kötést.

Oldatfázisban a karboxi-terminálistól kezdve lépésenkénti szintézissel állítottam elő az Ala-Ala-Pro alapszekvenciát, amihez kétféle elágazó láncú aminosavat MePhe-t és Aib-ot, illetve egy D-aminosavat is, DPhe-t kapcsoltam, mert ismeretes, hogy az amino-peptidázok a D-aminosavat tartalmazó peptidkötést sem hidrolizálják. A továbbiakban láncközépre is beépítettem elágazó láncú aminosavat: szilárdfázison Fmoc technikával o-klór-tritil gyan-tán a H-Phe-Aib-Ala-Ala-Pro-OH peptidet állítottam elő.

Vizsgálataink szerint amino-peptidáz M esetében a hidrolízis során nem jelent abszolút gátat N-terminális elágazó láncú aminosav jelenléte a szekvenciában.

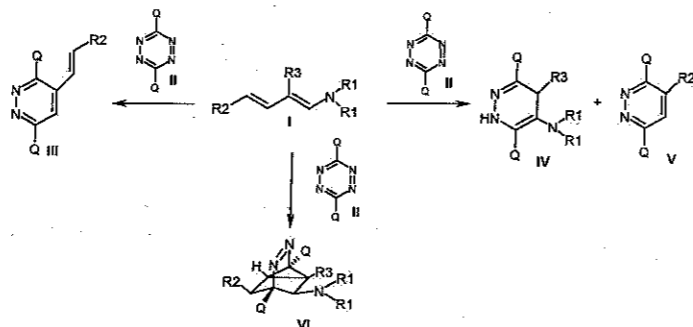
Peptid	A hidrolízis eredménye
H-MePhe-Ala-Ala-Pro-OH	H-MePhe-Ala-OH + H-Ala-Pro-OH
H-Aib-Ala-Ala-Pro-OH	H-Aib-Ala-OH + H-Ala-Pro-OH
H-DPhe-Ala-Ala-Pro-OH	H-DPhe-Ala-Ala-Pro-OH
H-MePhe-Asp-Ala-Pro-OH	H-MePhe-Asp-OH + H-Ala-Pro-OH
H-Phe-Aib-Ala-Ala-Pro-OH	H-Phe-OH + H-Aib-Ala-OH + H-Ala-Pro-OH

## Elektronikus diének és tetrazinszármazékok előállítására fordított elektronigényű Diels-Alder reakcióinak vizsgálata

Készítette: Novák Zoltán és Vincze Zoltán  
ELTE, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezető: Kotschy András

A diénaminok, mint elektronikus olefinok gyakran szerepelnek szerves kémiai szintézisek kiindulási anyagaként [1], például cikloaddíciós reakciókban, amelynek egy érdekes részterülete a diénaminok és az elektronban szegény tetrazinok reakciója [2]. Munkánk során különféle diénaminokat (I) állítottunk elő és vizsgáltuk ezek fordított elektronigényű Diels-Alder reakcióját különböző tetrazin származékokkal (II).



Dolgozatunkban beszámolunk arról, hogy a vizsgált folyamatokban a diénamin lánca szubsztituenseitől függően különböző termékek keletkeznek. Egyes diénaminok az alkalmazott kísérleti körülmények között tetrazinnal reagálva vinil-piridazint (III) adnak, míg más kiindulási diénamin esetén kétszeres cikloaddíció és diszproporcionálódás után két különböző terméket kaptunk (IV, V). Bizonyos, egyszerűbb diénaminok esetén többszörösen áthidalt vegyületet (VI) tudunk izolálni [3]. A dolgozatban bemutatjuk az általunk vizsgált diénaminok és tetrazin származékok szintézisét ill. ezek reakcióit, és értelmezzük a kapott eredményeket.

### Irodalom

1. P. W. Hickmott, *Tetrahedron*, **40**, 2989 (1984)
2. Kotschy A., Hajós Gy., Timári G., Messmer A., *J. Org. Chem.*, **61**, 4423 (1996).
3. a, Novák Z., Vincze Z., Kotschy A. 7<sup>th</sup> Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, 7-10 June 1998, Eger, Hungary, PO-102; b, Kotschy A., Novák Z., Vincze Z., Bátori S., D. M. Smith, Proceedings of the 7<sup>th</sup> Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, CD-ROM, Merlin Multimédia, 1998.

## Mikrotubuláris dinamika modulálása a piruvát kináz enzimfehérjével: szerkezeti alapok és funkcionális hatások

Készítette: PácZ Anita  
ELTE, MTA SzBK Enzimológiai Tanszék

Témavezető: dr. Vértessy G. Beáta

Az eukarióta sejtek citoskeletonjának egyik fő alkotója a mikrotubuláris rendszer, mely számos alapvető sejtfunkció meghatározó eleme. Mindezen funkciók ellátásához létfontosságú a mikrotubulus (MT) polimer és a tubulin dimer közötti dinamikus egyensúly, mely szigorú endogén szabályozás alatt áll. A szabályozó elemek egy részét (MAP fehérjék) már korábban ismerjük, ezek a mikrotubulus felépülését és stabilizálását segítik elő. A mikrotubulus felépülését endogén módon gátló tényezőként azonban mindeddig csupán néhány fehérjét írtak le, ezek az eredmények most a közelmúltban jelentek meg (1). Nemrég egy újabb fehérje reguláló szerepét vetették fel; kimutatták, hogy a piruvát kináz (PK) enzim *in vitro* hatékonyan gátolja a tubulin polimerizációját mikrotubulussá, valamint taxollal stabilizált mikrotubulus depolimerizációját is indukálja (2).

A dolgozat célkitűzése a piruvát kináz és a mikrotubulus polimer kapcsolatának vizsgálata volt. Azonosítani kívántam a komplexképződésben szerepet játszó fehérje felszínét, és jellemezni kívántam az enzim-mikrotubulus kapcsolódás funkcionális hatásait egyrészt a mikrotubulus szerveződésre, másrészt az enzim katalitikus aktivitására. Célkitűzésem volt továbbá annak a kérdésnek a vizsgálata, hogy a piruvát kináz mikrotubulusra gyakorolt, *in vitro*, tisztított fehérjékkel végzett kísérletekben észlelt, hatása megfigyelhető-e az agyszövet fiziológiai fehérjeösszetételét reprodukáló sejtextraktumban.

Kimutattam, hogy a mikrotubulusokat alkotó tubulin fehérje C-terminális szegmensének eltávolítása nem befolyásolja alapvetően a piruvát kináz kötődését a tubulinhoz, illetve a mikrotubulushoz. Kovács János professzorral való együttműködésben elektron mikroszkópos vizsgálatokkal igazoltam, hogy az enzim mikrotubulust destabilizáló hatása a C-terminálisától megfosztott tubulinból felépülő mikrotubulusoknál is jelentkezik. Ismeretes, hogy a MAP-fehérjék ehhez a C-terminális szegmenshez kötődnek, a fenti eredmény tehát azt valószínűsíti, hogy a PK-indukált hatás MAP-ek jelenlétében is lehetséges. Több releváns kismolekulájú metabolit szerepét vizsgáltam a mikrotubulusok PK kötődésére. Megállapítottam, hogy a PK enzim szubsztrátja, a foszfoenol piruvát csökkenti a PK-MT kapcsolódást. Meghatároztam a PK enzimkinetikai paramétereit ( $K_M$ ,  $v_{max}$ ) tubulin távollétében és jelenlétében. Az enzimreakció körülményei között a tubulin a  $v_{max}$  kismértékű növekedését idézte elő. Marhaagy extraktummal végzett kísérleteimben gélelektroforetikus, immunoblot és enzimkinetikai módszerekkel egybehangzóan kimutattam, hogy az endogén PK jelentős hányada (15-20%-a) kötődik a mikrotubulushoz. Továbbá, exogén PK hozzáadásával az agyextraktumban is elő tudtam idézni a tubulin polimerizáció gátlását.

Az eredmények összefoglalásaként elmondható, hogy a PK-MT kapcsolódás agyextraktumban is funkcionális szerepet játszik a mikrotubuláris dinamikában.

1. Belmont, L. D. and Mitchison, T. J. (1996) *Cell*, **84**(4), 623-31.
2. Vértessy, B. G., Bánkfalvi, D., Kovács, J., Löw, P., Lehotzky, A. and Ovádi, J. (1998) submitted.

## A mucin 2 glikoproteint felismerő egyik ellenanyag epitópjának azonosítása kombinatorikus szintézissel és immunkémiai módszerrel

Készítette: Windberg Emőke és Kele Péter  
ELTE-MTA, Peptidkémiai Kutatócsoport  
ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezetők: Uray Katalin, Hudecz Ferenc, Sebestyén Ferenc

A mucin 2 (MUC2) a vastagbél hámszövetéből származó glikoprotein. Daganatos megbetegedések esetén a molekula rendellenesen glikozilálódik, azaz szénhidrát oldalláncai rövidebbek lesznek és ritkábban helyezkednek el, mint az egészséges szövetből származó MUC2 glikoprotein esetében. Ekkor a polipeptidlánc fehérjespecifikus ellenanyagok számára hozzáférhetővé válik. Az egészséges és tumoros szövetek által termelt fehérjék közötti szerkezeti különbség lehetőséget ad a MUC2 glikoprotein diagnosztikai célú felhasználására.

Munkánk során a MUC2 egyik B-sejt epitópját vizsgáltuk fehérjespecifikus ellenanyag (994) felhasználásával. A korábbi kísérletekből kiderült, hogy az ellenanyag olyan peptideket ismert fel, amelyek TX<sub>1</sub>TX<sub>2</sub>T motívumot tartalmaztak. Vizsgálataink arra irányultak, hogy tisztázzuk, milyen szerepe van az egyes X aminosavrészeknek a TX<sub>1</sub>TX<sub>2</sub>T peptidek ellenanyaggal való kölcsönhatásában. Ha minden lehetséges pentapeptidet egyenként vizsgáltunk volna meg,  $19 \times 19 = 361$  peptid egyenkénti szintézisére és immunkémiai vizsgálatára lett volna szükség. Ezért célszerűnek láttuk, hogy kombinatorikus kémiai módszert alkalmazzunk.

Az osztásos-keveréses kombinatorikus szintézissel elkészítettük az X<sub>1</sub> és az X<sub>2</sub> helyen 19 aminosav felhasználásával levezethető TX<sub>1</sub>TX<sub>2</sub>T peptideket 19 peptidkeverék formájában. Így lehetőség nyílt mindössze 19 immunkémiai kísérletből az X<sub>1</sub> pozícióban legnagyobb aktivitást adó aminosav azonosítására. A peptidkeverékeken kompetitív ELISA kísérleteket végeztünk, és vizsgáltuk, hogy melyik(ek)et ismeri fel a leghatékonyabban a 994-es ellenanyag. A TQTX<sub>2</sub>T peptidkeverék kötődött a leghatékonyabban az ellenanyaghoz. Ahhoz, hogy megtudjuk, hogy a TQTX<sub>2</sub>T peptidkeveréket alkotó peptidek közül melyek felelősek a kötődésért, azaz melyik X<sub>2</sub> aminosav jelenléte fontos, egyenként elkészítettük az ebben a peptidkeverékben levő 19 peptidet. A peptideken végzett immunkémiai kísérletek eredményei azt mutatták, hogy az ellenanyag a natív szekvenciában jelenlévő TQTPT peptiden kívül felismer további két peptidet (TQTET, TQTAT) közel azonos hatékonysággal.

## Hetaril- 1-oxa és 1-aza-butadiének előállítása és reakcióinak vizsgálata

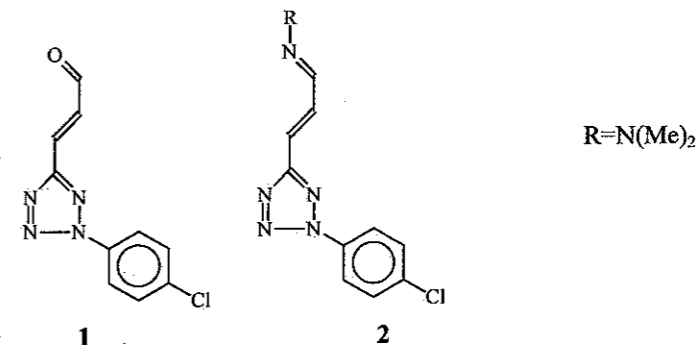
Készítette: Kónya Dénes  
ELTE, MTA KKKI

Témavezető: Dr. Hajós György

Azol gyűrűhöz kapcsolódó 1-oxa és 1-aza-butadiéneket idáig csak elvétve vizsgáltak. A szakdolgozat célja e vegyületsalád reakcióképességének részletesebb feltárása, különös tekintettel a tetrazolil-szubsztituált rendszerekre.

Diákkörösként bekapcsolódtam a MTA KKKI Heterociklusos osztályán folyó kutatási programba, s az elmúlt évben sikerrel előállítottuk az oxa (1) és az aza (2) vegyületeket.

Képletek:



A tervezett kutatások a következőkre irányulnak:

- az 1 és a 2 vegyületekkel analóg, újabb (eltérő elektronigényű szubsztituenst tartalmazó) származékok szintézise;
- cikloaddíciós átalakítások;
- mikrohullámú technika alkalmazása újabb reakciók megfigyelésére.

A tématerülethez kapcsolódó újabb irodalmi források:

1. Ohshiro Y., Komatsu M., Yamamoto S., Uesaka M., Agawa T.; *Heterocycles*; 19; 1; 1982; 176;
2. Boger D. L., Corbett W. L., Wiggins J. M.; *JOC*; 55; 10; 1990; 2990-3000;
3. Boger D. L., Curran T. T.; *JOC*; 55; 20; 1990; 5439-5442;
4. Teng M.; Fowler F. W.; *JOC*; 55; 21; 1990; 5646-5653;
5. Allcock S. J., Gilchrist T. L., Shuttleworth S. J., King F. D.; *Tetrahedron*; 47; 48; 1991; 10053-64;
6. Villacampa M., Perez J. M., Avendano C., Menendez J. C.; *Tetrahedron*; 50; 33; 1994; 10047-54;
7. Rahm R., Maas G.; *Berichte (En)*; 127, 7; 1994; 1295-1304;
8. Tamion R., Mineur C., Ghosez L.; *Tetrahedron Letters*; 36; 49; 1995; 8997-8980;
9. Motorina I., Fowler F. W., Grierson D. S.; *JOC*; 62; 7; 1997; 2098-2105;



### Kémiai modellek alkalmazhatósága citokróm P450 katalizált metabolikus folyamatok vizsgálatában

Készítette: Balogh György Tibor  
BME, Kémiai Informatika Tanszék, CHINOIN Rt

Témavezető: Dr. Keserű György Miklós

Munkánk során a növényvédőszer kutatásban még nem alkalmazott, citokróm P450 által katalizált folyamatok kémiai modellezésére alkalmas tetraaril-porfírinek biomimetikus oxidáló képességét kívántuk vizsgálni. Ehhez modellszubsztrátnak a karbamát inszekticidek családját választottuk. Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy az általa-lunk kifejlesztett  $\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})/\text{m-CPBA}, \text{H}_2\text{O}_2$  biomimetikus modellrendszer alkalmas a karbamát inszekticidek citokróm P450 katalizált átalakulásainak modellezésére. A kapott metabolit profilok jó egyezést mutattak az *in vivo* adatokkal. A kifejlesztett modell-rendszert két CHINOIN-os inhibitor vizsgálatára is felhasználtuk. Kvantumkémiai számítások és modellrendszerünk alkalmazása révén sikerült megmutatnunk a két inhibitor citokróm P450 katalizált oxidációra érzékeny pontjait. Vizsgálataink alapján bebizonyosodott, hogy azok a kémiai modell reakciókban tapasztalt alternatív átalakulások révén a metabolikusan aktív lignin peroxidáznak (LiP) is potenciális szubsztrátjai lehetnek. Ezt a feltevést a CP450 és LiP enzimek szerkezetében és működésében talált különbség is alátámasztja. Ezek alapján sikerült rámutatnunk a két inhibitor alkalmazásának gazdasági és környezetvédelmi előnyeire. A dolgozatban bemutatott eredményeket két publikációban foglaltuk össze: Chemical Models of Cytochrome P450 Catalysed Insecticide Metabolism. Application to the Oxidative Metabolism of Carbamate Insecticides. (J. Agric. Food. Chem); Metalloporphyrin Catalyzed Biomimetic Oxidation of Aryl Methyl Ethers. Implications for Lignin Peroxidase Catalysis (Tetrahedron) címmel, ezek jelenleg közlés alatt vannak.

### Organoantimony tetraorganodichalcogenoimidodiphosphinates Asymmetric coordination pattern in $\text{PbSb}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}]_2$

Készítette: Ghesner Ioan  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Cristian Silvestru

The reactions between phenylantimony(III) and trimethylantimony(V) chlorides and  $\text{M}[(\text{XPR}'_2)(\text{YPR}''_2)\text{N}]$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X}, \text{Y}=\text{O}, \text{S}$ ;  $\text{R}', \text{R}''=\text{Me}, \text{Ph}$ ) in organic solvents were investigated.  $\text{Ph}_2\text{Sb}[(\text{XPR}'_2)(\text{YPR}''_2)\text{N}]$  and  $\text{PhSb}[(\text{XPR}'_2)(\text{YPR}''_2)\text{N}]_2$  complexes were isolated as white microcrystalline powders. For both type of compounds structures are proposed on the basis of IR and multinuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) NMR spectroscopy.

The crystal of  $\text{PhSb}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}]_2$  contains monomeric units with non-equivalent ligand fragments [ $\text{Sb}-\text{O}(1)$  2.17,  $\text{Sb}-\text{S}(1)$  2.906,  $\text{Sb}-\text{O}(2)$  2.32,  $\text{Sb}-\text{S}(2)$  2.661 Å ] and *cis*  $\text{Sb}-\text{O}$  and  $\text{Sb}-\text{S}$  bonds. The coordination geometry is distorted octahedral, with the C atom of the phenyl group and the lone pair of antimony in axial positions. The reaction of  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  with  $\text{K}[(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}]$  (1:1 molar ratio) affords the isolation of  $\text{Me}-\text{S}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2=\text{S}$  as a result of the migration of a methyl group from antimony to sulphur.

## New asymmetric [(XPR'<sub>2</sub>)(YPR''<sub>2</sub>)N]H (X=O, S, R- Ph, OEt) ligands and their organoselenium and tellurium complexes

Készítette: Balázs Gábor  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Cristian Silvestru

The ligands of type [(XPPh<sub>2</sub>)(YP(OEt)<sub>2</sub>)N]H (X = O, S) were prepared as white crystalline solids using a new method of synthesis, *i.e.* the reaction between Li[HN(X)PR<sub>2</sub>] and R''P(Y)Cl in a diethyl ether—*n*-hexamine mixture. Both free acids and their K salts were characterised by IR and multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) NMR spectroscopy. The molecule of (SPPh<sub>2</sub>)[OP(OEt)<sub>2</sub>]NH exhibits an *anti* conformation of the chalcogen atoms in the SPNPO system dimeric pairs formed through N—H... O(P) hydrogen bonds. PbSr[(XPPh<sub>2</sub>){(YP(OEt)<sub>2</sub>)N}] and Ph,Tc(XPPh<sub>2</sub>){(YP(OEt)<sub>2</sub>)N}] complexes were obtained using metathesis reactions between organometallic halides and the corresponding K[(XPPh<sub>2</sub>){(YP(OEt)<sub>2</sub>)N}] salt. Monomeric and dimeric structures were proposed on the basis of spectroscopic characterisation.

## Szupersavak által katalizált, szintetikusán hasznosítható szerves kémiai átalakulások

Készítette: Keresszegi Csilla  
JATE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezetők: dr. Molnár Árpád és dr. Török Béla

Az elmúlt években a JATE Szerves Kémiai Tanszékén jelentős kutatások folytak heteropolisavak szerves vegyületek átalakulásaiban mutatott katalitikus tulajdonságainak megismerésére. E vizsgálatok további kiterjesztését célozták magukkal a heteropolisavakkal, ill. heterogenizálásukkal készített céziamsókkal, valamint szilikába zárt foszfo-volfrámsavval katalizált reakciókkal kapcsolatban végzett, a jelen munkában összefoglalt vizsgálatok. Ezek során a sztirol és az  $\alpha$ -metil-sztirol aldehidekkel lejátszódó Prins-reakcióját tanulmányoztuk, négy heteropolisav és céziamsóik jelenlétében a megfelelő 1,3-dioxánok szintézise céljából. Vizsgáltuk továbbá a *terc*-butil-metil-éter előállítására irányuló *terc*-butanol–metanol reakciót; heteropolisavak céziamsói, ill. szilikába zárt foszfo-volfrámsav jelenlétében.

A céziamsók és az ún. szilikába foglalt heteropoli-vegyületek tesztelése céljából adamantilezési reakciókat (toluolt és 1-bróm-adamantánt használva reaktánsként), ill. az etil-acetát hidrolitikus reakcióját használtuk fel.

A Prins-reakcióban – megfelelő körülmények alkalmazása mellett – minden vizsgált vegyület esetén kedvező eredményeket kaptunk 1,3-dioxánok szintézisére vonatkozóan. Heteropolisavak jelenlétében az oldószermentes közegben végrehajtott mikrohullámú gerjesztés bizonyult a leghatékonyabbnak mind a szelektivitást, mind a kitermelést illetően; míg a céziamsók esetében 1,4-dioxánban végzett enyhe termikus aktiválás. A legjobb eredményeket a sztirol formaldehid addíciójával értük el termikus aktiválás mellett (74 °C, 2 h reakcióidő; foszfo-volfrámsav céziamsója: 82 %, ill. sziliko-volfrámsav: 81 %). Tovább növeli az eljárás jelentőségét, hogy a céziamsók egyszerű szűréssel eltávolíthatók a reakcióelegyből, és az így visszanyert, majd újból felhasznált katalizátor aktivitásában nem mutatkozott változás (81 %-os hozam).

A *terc*-butil-metil-éter szintézisében szintén a foszfo-volfrámsav céziamsójával kaptuk a legjobb eredményeket (az éter hozama 80 °C/ 9 h: 47 %), továbbá jónak bizonyult a szilikába zárt heteropolisav is (80 °C/ 5 h: 31%). Ezen utóbbi katalizátor nagy előnye, hogy poláros reakcióközegben (pl. vizes vagy metanolos oldatban) sem szolubilizálódik a céziamsókkal ellentétben, s így tovább bővíti a heteropolisavak felhasználási körét.

## Rubicénszarmazékok előállítása és felhasználása dendrimerszintézisekben

Készítette: Fülöp Livia

<sup>1</sup>Catholic University of Leuven, Belgium; <sup>2</sup>JATE, Szerves Kémiai Tanszék

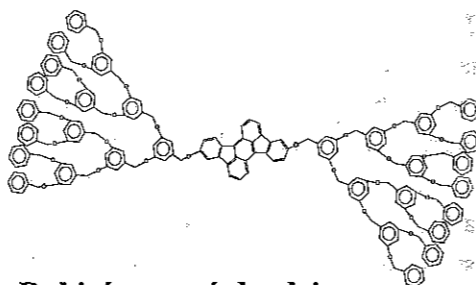
Témavezetők: Dr. Wim Dehaen<sup>1</sup> és Dr. Penke Botond<sup>2</sup>

Az utóbbi években a szupramolekuláris kémia egy új kutatási irányzata dinamikus fejlődésnek indult. Ez az ígéretes terület az ún. dendrimerek szintézise és tulajdonságaik vizsgálata. A dendrimerek tökéletesen kontrollált felépítésű makromolekulák, melyekben a központi ún. magmolekulához megfelelő funkciós csoportokon keresztül elágazásokat tartalmazó, végcsoportokkal lezárt ún. águmolekulák kapcsolódnak.

Feladatunk egy polikondenzált aromás vegyület, a rubicén megfelelően szubsztituált formában történő előállítása, illetve a kapott szarmazékkal dendrimerszintézis kivitelezése volt. A fotokémiai folyamatokban alkalmazható, fluoreszkáló vegyület behatóbb vizsgálatának gátat szab rendkívül rossz oldékonysága, melynek oka a síkalkatú molekulák között oldatban is fennálló nagymértékű aggregáció. A rubicént magként tartalmazó dendrimer oldalágai megakadályozzák az aggregációt, s ez a vegyület oldékonyságának növekedését eredményezi.

A megfelelően szubsztituált rubicénszarmazékok előállítását kétféle módszerrel végeztük. Az egyik eljárás szerint fluorenonból magnéziummal magát a rubicént állítottuk elő, melyen különféle savkloridokkal Friedel-Crafts acilezést hajtottunk végre. Ez a reakcióút nem vezetett a kívánt eredményre: a megfelelő pozícióban diszubsztituált vegyület helyett sokszor monoszubsztituált volt a főtermék, aminek tisztítása a rossz oldékonyság miatt igen nehéz volt, így a kitermelés is alacsony lett.

A másik úton 1,5-diklór-antrakinon és különféle aril-lítium vegyületek reakciójával monoszubsztituált melléktermék nélkül közvetlenül a diszubsztituált szarmazékot nyertük, melyből dendrimert szintetizáltunk. A végtermék a vártan megfelelően jelentősen jobb oldékonysági tulajdonságokkal rendelkezett, így fotokémiai vizsgálata is lehetségessé vált.



Rubicénmagyú dendrimer

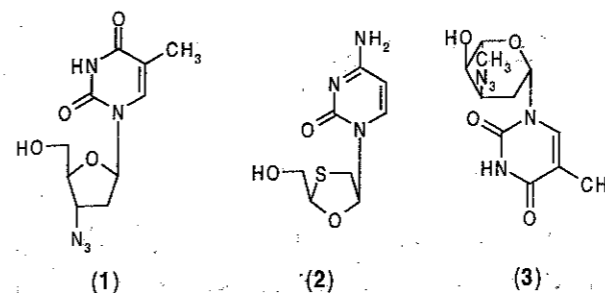
## Új nukleozid analogonok szintézise

Készítette: Horváth András

KLTE, Szerves Kémiai Tanszék, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport

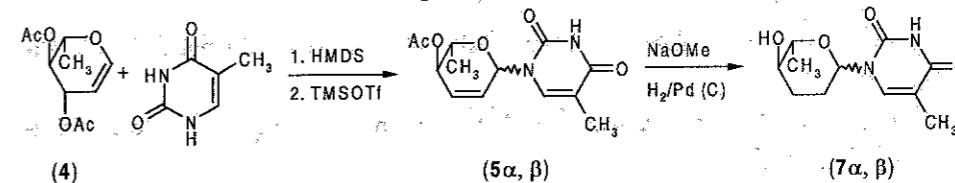
Témavezetők: Dr. Sztaricskai Ferenc és Csorvási Andrea

A 80-as évek elején az érdeklődés középpontjába egy veszedelmes, fertőző betegség az AIDS került. Ma a klinikai gyakorlatban a 3'-azido-3'-deoxi-timidint (AZT, 1), a (-)-2',3'-dideoxi-3'-ticitidint (3TC-t, 2) és egy proteáz-inhibítort tartalmazó keverék alkalmazásával jelentős vírus szint csökkenés érhető el.



Ismert, hogy a HIV-ellenes vegyületek általában jelentős toxicitással rendelkeznek ezért a kutatók figyelme újabb szarmazékok szintézise felé irányul. A cél olyan újabb analogonok előállítása, amelyek az aktivitás megtartása mellett mérsékelt toxicitással bírnak.

Az MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport munkatársai korábban már előállították az AZT egy olyan analogonját (3), melyben a cukor komponens L-sorba tartozó, piranóz gyűrűs szénhidrát volt. Céllal tüztük ki ugyancsak L-sorba tartozó, piranóz gyűrűs cukorszarmazékokat tartalmazó nukleozid analogonok előállítását. Az L-ramnózból előállított 4-el trimetilszilil-trifluorometánszulfonát promotor jelenlétében timint glikozileztünk.



Az 5 $\alpha$ ,  $\beta$  vegyületek Zemlén-féle dezacetilezését követően palládium-szén katalizátor jelenlétében végzett redukcióval a 7 $\alpha$ ,  $\beta$  szarmazékokhoz jutottunk.

A HIV-ellenes vegyületek szerkezet-hatás összefüggésének vizsgálata során megállapították, hogy a 4'-helyzetben azido-csoportot tartalmazó szarmazékok is jelentős aktivitással rendelkeznek. Ezért előállítottuk az 5 $\alpha$ ,  $\beta$  4'-azido, 4'-amino-szarmazékait. A 4'-aminoxi és a 4'-metilén-foszforsav vegyületek előállítása folyamatban van.

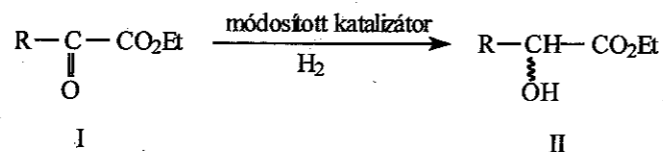


**$\alpha$ -Keto-észterek enantioszelektív hidrogénezése**

Készítette: Szőri Kornél  
JATE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Felföldi Károly

A gyógyszeripar, a biokémiai kutatások egyre inkább megkövetelik az optikailag nagy tisztaságú vegyületek előállítását. Az ilyen vegyületek szintézisében kiemelt helyet foglal el az  $\alpha$ -keto-karbonsav-észterek (I) módosított heterogén katalizátorokkal történő enantioszelektív hidrogénezése a megfelelő  $\alpha$ -hidroxi-karbonsav-észterekké (II):



Katalizátorként a cinkona-alkaloidokkal módosított Pt katalizátorok [1] különösen alkalmasak enantioszelektív hidrogénezések kivitelezésére. Piroszölősav-etilészter (I, R=Me) esetén cinkonidinnel módosított Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorral 97%-os enantiomer tisztasággal lehetett (R)-tejsav-etilésztert (II, R=Me) előállítani [2].

Munkám során piroszölősav-etilésztert és fenil-glioxálsav-etilésztert (I, R=Ph) hidrogéneztem módosított Pt katalizátorral. Módosítóként az alig tanulmányozott cinkonint használtam. Vizsgáltam a hőmérséklet, a nyomás, a módosító mennyiségének, az oldószernek és a katalizátor előkezelésének hatását az optikai tisztaságra.

Ugyancsak vizsgáltam néhány általam előállított, más szerkezetű potenciális királis módosító hatását is.

Az eredmények további adatokat szolgáltatnak a módosítók még nem teljesen tisztázott szerepének megértéséhez.

1. Y.Orito, S.Imai and S.Niwa, *Nippon Kagaku Kaishi* (1979) 1118; *Chem.Abstr.* 91 (1979) 192483h.
2. B.Török, K.Felföldi, G.Szakonyi, K.Balázsik and M.Bartók, *Catal.Letters* 52 (1998) 81.

**CD-gyűrűs prekurzor szintézise a D<sub>3</sub>-vitamin ésanalógjainak előállításához**

Készítette: Magyar Angéla  
<sup>1</sup>JATE, Szerves Kémiai Tanszék, <sup>2</sup>University of Ghent

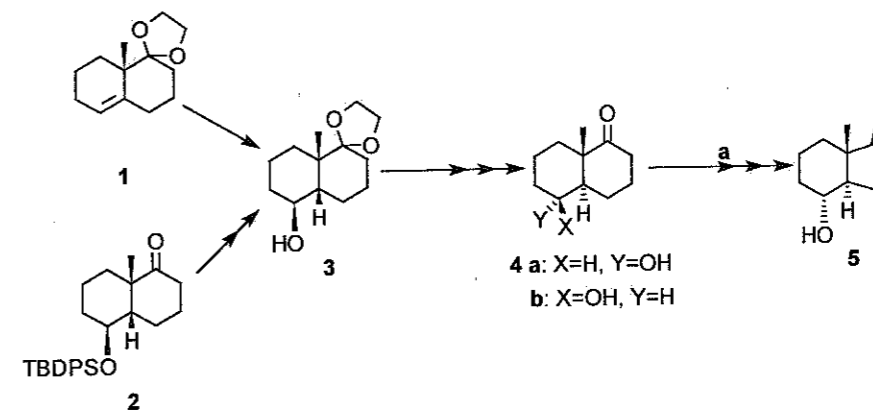
Témavezetők: Dr. Szendi Zsuzsanna<sup>1</sup> és Prof. M. Vandewalle<sup>2</sup>

Munkám célja: a D<sub>3</sub>-vitamin és analógjainak szintéziséhez alkalmas CD-gyűrűs prekurzor előállítása.

A prekurzor előállításánál feltétlenül figyelembe veendő kritériumok:

1. a perhidro-indén tranz anellációja kevésbé stabil, mint a cisz,
2. a D<sub>3</sub>-vitamin CD-gyűrűje tranz anellációjú,
3. lehetőség legyen a kívánt oldallánc kialakítására,
4. C-8 helyzetben megfelelő funkció szükséges az A-gyűrű kapcsolásához.

Alkalmas prekurzor lehet a 4-hidroxi-7a-metil-perhidro-transz-1-indén (5). A molekulát (az 1. szempont szerint) perhidronaftalin származékokból kiindulva állítottam elő.



A 3 vegyületet két anyagból kiindulva is szintetizáltam, több lépéses reakciósoron keresztül. A 4 molekula kulcsfontosságú szerepet kap azáltal, hogy ezen már ki vannak építve a fentebb említett szempontoknak megfelelő funkciók. Ezután a 4a-ból kiindulva egy gyűrűkontrakciós lépést hajtottam végre a célmolekulánk előállításához (domináns reakciósor).

Ezen az úton megoldható az 5 enantioszelektív szintézise, mivel a gyűrűszűkülés nem érinti a 4 vegyület 5-ös szénatomát, így a hidroxil-csoport térállását sem.



## Peptid-nukleinsav monomerek előállítása

Készítette: Kovács Györgyi

<sup>1</sup>JATE, Szerves Kémiai Tanszék; <sup>2</sup>SZOTE, Orvosi Vegytani Intézet

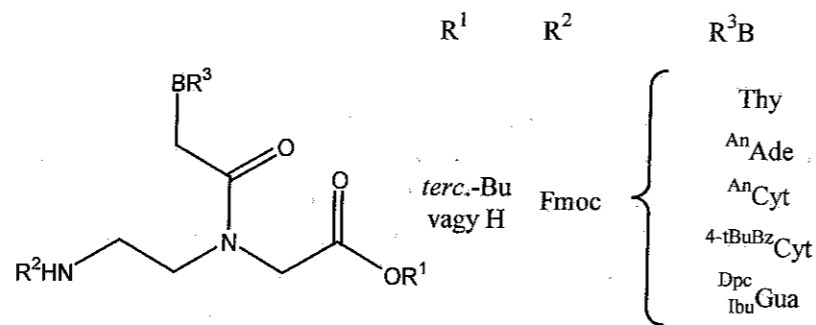
Témavezetők: Dr. Penke Botond<sup>1</sup> és Dr. Kovács Lajos<sup>2</sup>

A gyógyszertervezés és a molekuláris biológia területén fontos az antiszensz hatás. Az oligonukleotidok és analógaik ilyen tulajdonságúak. Az oligonukleotid analógok egyik csoportja a peptid-nukleinsavak (PNS), amelyekben a cukor-foszfodiészter vázat *N*-(2-aminoetil)glicin egységekből álló pszeudopeptid helyettesíti. A peptid-nukleinsavakat oligomerizációval állítják elő, mely során alkalmazható a peptidok szilárdfázisú szintézisének lépései, szabályai.

Diákköri munkám során timint, citozint, adenint és guanint tartalmazó PNS monomerek szintézisét tűztük ki célul. Különböző védőcsoportokat alkalmaztunk azért, hogy azok az egyes oligomer-szintézis protokollokkal összeegyeztethetőek legyenek ill. a megfelelő izomerek képződjenek nagyobb mennyiségben (a pirimidineknél: *N*<sup>1</sup>, a purinoknál: *N*<sup>9</sup>). Ilyen csoportok voltak az anizoil (An) az adenin és a citozin, a *terc.*-butil-benzoil a citozin, az izobutiril (Ibu) és a *N,N*-difenil-karbamoil (Dpc) pedig a guanin tartalmú monomer esetén.

Az alkilezéseket bázikus közegben (nátrium-hidrid, kálium-karbonát) etil- vagy metil-bróm-acetáttal (timin, adenin és citozin esetén) vagy *terc.*-butil-bróm-acetáttal (guanin) ill. a Mitsunobu-reakció (különböző foszfínok, diizopropil-azo-dikarboxilát, *terc.*-butil-glikolát) segítségével végeztük. A timinből az alkilezés során védőcsoport nélkül is a kívánt izomer alakult ki.

A nukleozidokkal szubsztituált ecetsavak és a Fmoc védőcsoportokat tartalmazó *N*-(2-amino-etil)-glicinek kapcsolására sikeres előkísérleteket végeztünk.



## A 4[(urzodezoxikól-24-il)amino]-benzoesav új szintézise

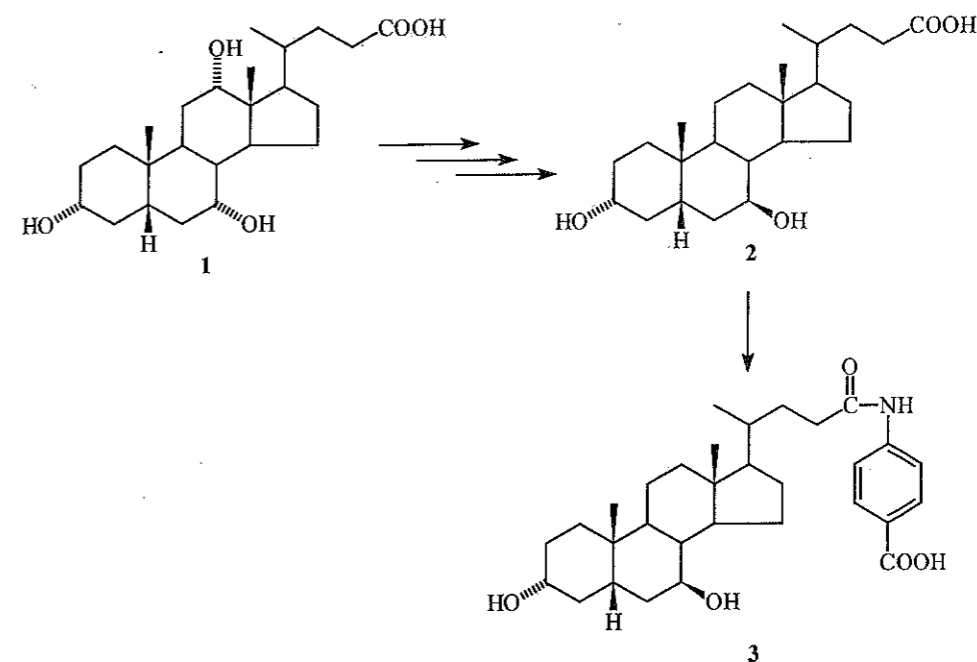
Készítette: Mernyák Erzsébet

JATE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Wölfling János

A 4[(urzodezoxikól-24-il)amino]-benzoesavat (**3**) eredményesen használják a kontaminált vékonybél-szindróma diagnosztikájában. Az eddig alkalmazott módszer szerint a célvegyületet az urzodezoxikólsav (**2**) és a *p*-amino-benzoesav vegyes anhidrides eljárással történő kapcsolásával állították elő, amely azonban csak mintegy 60 %-os termeléssel valósítható meg.

Munkánk során az ismertettnél hatékonyabb módszert dolgoztunk ki a 3-as jelű savamid szintézisére. Reakcióinkat az olcsó, könnyen hozzáférhető kólsavból (**1**) kiindulva végeztük. Szelektív átalakítások sorozata vezetett a kívánt származékhoz.



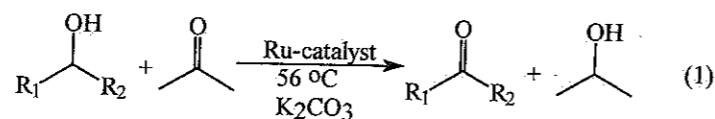
## Evidence for a Ruthenium Dihydride Species as the Active Catalyst in the Base-Accelerated $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -Catalyzed Hydrogen Transfer Reaction

Készítette: Csjernyik Gábor

<sup>1</sup>University of Stockholm, Dept. Org. Chem., <sup>2</sup>JATE, Szerves Kémiai Tanszék

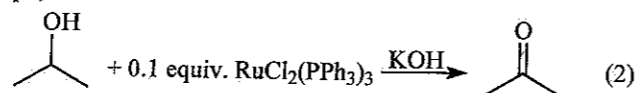
Témavezetők: Dr. Jan Erling Bäckvall<sup>1</sup> és Dr. Zsigmond Ágnes<sup>2</sup>

The  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -catalyzed transfer-hydrogenation of ketones upon addition of a catalytic amount of base had been developed recently. The study was extended in the reversed direction and the process for ruthenium-catalyzed Oppenauer oxidation of alcohols was introduced (eq 1).



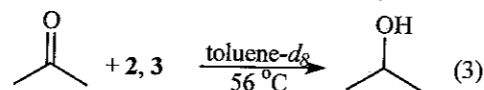
Three catalysts namely  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (1),  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  (2),  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$  (3) and two different alcohols were studied in the above mentioned oxidation process, in order to determine the possible intermediates of the reaction.

The reaction of 1 with isopropanol in the presence of base was studied by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (eq 2).

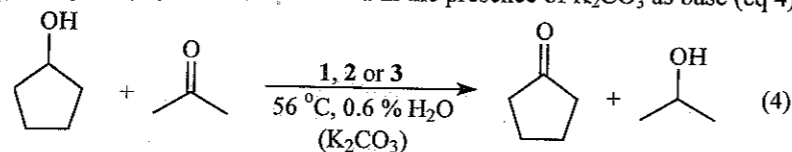


During the reaction two intermediates were presumed. One of them was prepared and characterized by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and the other one was identified by literature data.

The catalysts 2, 3 were employed in stoichiometric scale in the reduction of acetone (eq 3), to investigate the active intermediates in the reaction.



Catalytic hydrogen-transfer reaction between cyclopentanol (4) and acetone employing catalysts 1, 2, 3 were also studied in the presence of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  as base (eq 4).



The conversion of 4 to cyclopentanone was monitored by GC. The observed significant differences among the catalysts 1, 2 and 3, and the theoretical calculations suggest a new reaction mechanism. This reaction mechanism will be discussed.

FIZIKAI KÉMIA A TAGOZAT

## Néhány nyitott kérdés a polimerfilm-elektrodok impedanciájával kapcsolatban

Készítette: Zsélyné Ujvári Mária  
ELTE, Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Láng Győző

A polimerfilm-elektrodok az ún. módosított elektrodok igen érdekes tulajdonságokkal rendelkező csoportját alkotják. Ezen elektrodok előállításánál az elsődrendű vezető felületén egy elektrokémiailag aktív csoportokkal rendelkező polimerfilm-réteget alakítanak ki, tehát az eredeti elektrod első- és másodrendű vezető fázisa közé egy új fázis kerül. Kedvező esetben ilyen rendszerekben az elsődrendű vezető szerepe csupán arra korlátozódik, hogy az elektronok átadását közvetítse a felületi rétegekhez, azaz nem a fém és az oldatbeli specicsenek között játszódik le elektronátmenet, hanem az elektrokémiailag aktív film redoxi csoportjainak közvetítésével a film felületén, illetve a filmben. A tényleges elektrokémiai reakció tehát a film redoxiátalakulása, ami általában meglehetősen összetett folyamat.

Az elektrodokban zajló töltésátviteli folyamatok és a töltések transzportjával kapcsolatos jelenségek vizsgálatához alkalmazható egyik leghatékonyabb elektrokémiai módszer az elektrokémiai impedancia spektroszkópia. A polimerfilmmel módosított elektrodok ún. Faraday-impedanciájának leírására számos szerző adott meg összefüggéseket. Általános megfigyelés azonban, hogy az elektrodok kapacitásának értéke nagy frekvenciákon (0,1-100kHz) nagyobb az elméletileg vártnál, a kisfrekvenciás kapacitás pedig jellegzetes frekvenciafüggést mutat abban a frekvenciatartományban is, ahol az általánosan elfogadott elméletek szerint állandónak kellene lennie. A kisfrekvenciás kapacitás diszperziójának értelmezésére többféle elképzelés ismeretes, viszont a nagy-frekvenciás kapacitásnak a vártnál nagyobb értékére eddig nem sikerült érdemi magyarázatot találni.

Az utóbbi időben felmerült, hogy az észlelt anomáliák és a hordozó felületi struktúrája (érdessége) között szoros korreláció van. Jelen munka célja e feltevések tisztázása volt. Vizsgálataink modellrendszerének az Au / poli-(o-feniléndiamin) / 1M HClO<sub>4</sub> elektrodot választottuk, jól definiált körülmények között különféle vastagságú filmeket állítottunk elő. Megvizsgáltuk és összehasonlítottuk az elektrodok elektrokémiai előállításánál felvett ciklikus voltammogramokat, a különböző érdességű arany hordozókra leválasztott filmeknél mért ciklikus voltammogramokat, az impedancia-spektrumokat, illetve az azokból különféle modellek alapján számított paramétereket.

Eredményeink azt mutatják, hogy a hordozó érdességének hatása a kisfrekvenciás kapacitásra kisebb, mint azt a szakirodalomban elméletileg jóslták.

## Elektrolit tranzisztorok

Készítette: Kirschner Norbert Antal  
BME, Fizikai Kémia Tanszék

Témavezetők: Dr. Noszticzius Zoltán, Hegedűs László

A membránpolarizációs jelenségek elméleti modellje az ún. "elektrolit dióda", egy olyan kapilláris cső, amelynek két oldalán erős sav, ill. erős bázis tökéletesen kevert oldata található, és ezekbe elektrodok merülnek. Az ilyen rendszer pozitív, ill. negatív előjelű feszültségre eltérően reagál. Az utóbbi időben e célból olyan berendezést fejlesztettek ki, ahol a jelenségeket géleken mint membránokon megfelelően lehet vizsgálni.

Jelen dolgozatban a felhasznált sav-, ill. lúgoldat sószennyezése okozta hatásoknak, az ún. sóhatásoknak a további vizsgálatára, ill. a fizikailag egy gélen található diódák sóhatáson keresztül történő egymáshatásán alapuló elektrolit-tranzisztor készülék megépítésére és vizsgálatára helyeztük a hangsúlyt.

A sav- ill. a lúgoldali sószennyezés hatását vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a gél ezekre különbözőképpen reagál. Lúgoldali sószennyezés esetén a záróirányú tengelymetszet kismértékű növekedése után viszonylag kis koncentrációnál közel két nagyságrenddel megnő a záróirányú feszültség-áram karakterisztika meredeksége. Savoldali sószennyezésnél ez a letörés csak jóval nagyobb sókoncentrációk esetén következik be, viszont jóval élesebb lesz.

Ezután a három, fizikailag egymáshoz közel lévő oldatteret összekötő hidrogélek viselkedését vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy ha az aktív tranzisztorüzem módot alkalmazunk, vagyis az egyik (bázis-kollektor) diódára záró-, a másik (bázis-emitter) diódára pedig nyitófeszültséget adunk, tranzisztorhatás lép fel.

A sav-lúg-sav (sls) géltranzisztorok minőségileg a félvezető tranzisztorhoz hasonló viselkedést mutattak: a záróirányú bázis-kollektor feszültség változatlanul tartása mellett a nyitóirányú bázis-emitter feszültséggel, illetve a bázisáram változásával egyenes arányban nőtt a kollektoráram.

Az lúg-sav-lúg (lsl) géltranzisztorok esetében a diódák kölcsönhatása csak egy küszöbérték feletti emitter-bázis feszültségnél volt jelentős, ekkor azonban kollektoroldali áramoscillációk formájában lépett fel, amelyek a feszültség további növelésével egyre komplexebbeké váltak. Ha a középső savoldatba sószennyezést juttattunk, az átviteli karakterisztikában hiszterézis is mérhető volt.

## A Cu/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> elektrokémiai rendszer dinamikájának vizsgálata impedancia spektroszkópiával

Készítette: Kazsu Zoltán  
 KLTE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Gáspár Vilmos és Kiss István Zalán

Régóta ismert, hogy fémek elektrokémiai oldásakor (potenciosztatikus körülmények között) periodikus jelenségek is észlelhetők. Ezen periodicitást mutató elektrokémiai folyamatok dinamikája számos paramétertől függhet. Például az elektród felületétől, forgókorong elektród esetén a fordulatszámától, a cellára kapcsolt feszültségtől és a hőmérséklettől. A rendszer dinamikájában bekövetkező változások nyomon követésére és a dinamikai törvényszerűségek feltárására az impedancia spektroszkópia kiválóan alkalmazható.

A módszer lényege, hogy feszültségimpulzust (szinuszos) kapcsolunk a cellára, és figyeljük a hatására létrejövő áramot. Különböző frekvenciájú impulzust alkalmazva, majd a mért impedancia képzetes részének negatív értékeit ábrázolva a valós rész értékeinek függvényében megkapjuk az impedancia spektrumot. Ebben a rendszer dinamikai állapotainak stabilitására vonatkozó minden lineáris információ megtalálható egy adott feszültségre vonatkozóan. Így, ha a körülmények megváltoznak, a dinamikai állapotok változása a spektrumban jelentkezni fog. Ezek segítségével kerestük a választ arra az irodalomból ismert tényre, hogy miért nagyobb a valószínűsége az áram potenciosztatikus körülmények közötti oszcillációjának nagyobb felületű elektródokon.

A kísérleteket a fentebb említett paraméterek különböző értékei mellett végeztük el. Majd ezt követően kvantitatív következtetést vontunk le arra vonatkozólag, hogy milyen méretű elektród esetén várható az áramban instabilitás, és ezt milyen módon befolyásolja a hőmérséklet valamint fordulatszám.

## Foszfát megkötődésének vizsgálata alumíniumon radioizotópos nyomjelzéssel

Készítette: Gáncs Lajos  
 VE, Radiokémia Tanszék

Témavezető: Dr. Németh Zoltán

Az alumíniumnak és ötvözeteinek egyre növekvő szerepük van az ipari alkalmazásokban, kis sűrűségüknek és jó mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően. Nedves környezetben az alumíniumból készült eszközök használhatósági élettartamát lokális korrózióra való hajlamosságuk nagyban befolyásolja. Ismeretes, hogy az agresszív anionok fémfelületen történő megkötődése a nedves közegben fellépő korrózió fontos lépése, viszont az adszorpció kulcsfontosságú lehet a korrózió megakadályozásában is. A jól kötődő foszfátionok inhibíciós hatásukon túl még a festékrétegek tapadását is elősegítik.

Az megkötődési folyamatokat szilárd/folyadék rendszerben, *in situ* radioizotópos nyomjelzéstechnikai módszerrel vizsgáltam. A kialakított mérőrendszer a "fólia"-módszer mérési alapelveit követte. Az alumíniumlemezt plexi cellában érintkeztettem a <sup>32</sup>P -vel nyomjelzett, foszfátionokat tartalmazó NaCl alapelektrolit-oldattal. Különböző pH-jú és foszfátkoncentrációjú oldatok esetén az alumínium és a foszfát kölcsönhatási folyamatait, azok kinetikáját és mértékét tanulmányoztam. Mobilitási vizsgálatok, valamint kiegészítő analitikai mérések elvégzésével igyekeztem tisztázni a folyamatok lehetséges mechanizmusait.

Az eredmények azt mutatják, hogy az alumínium és a foszfát kölcsönhatása összetett, az adszorpciót inkorporáció és ülepedési folyamatok is kísérhetik. A foszfát megkötődése savas és lúgos oldatban viszonylag gyors, míg a semlegeshez közeli pH-tartományban több óra után is jelentős felületközeli mennyiség-növekedés tapasztalható. Feltűnő, hogy a jelentős foszfát-többlet a sokkal nagyobb kloridion-koncentráció ellenére is kialakul a felületen. A megkötődés sebessége mellett a felületi foszfátmennyiség is függ az oldat pH-jától, illetve koncentrációjától. Az eredményekből megállapítható, hogy az oldatban a megkötődés szempontjából az alumínium/alumínium-oxid rendszer stabilitása, a foszfát ionizált formája és az oxidréteg felületi töltése a meghatározó.

## Elektródanyagok előállítása speciális eljárással, szintézis és tulajdonság

Készítette: Drávucz Ildikó  
 KLTE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Nagy István

A polimerizációs reakciók egyik újabban tanulmányozott fajtája a *frontális polimerizáció*.

A frontális polimerizáció egyik lehetséges gyakorlati megvalósítása során meghatározott összetételű monomerelegyen indítanak el frontot termikus iniciálással. A frontban olvadt zóna jön létre és végigvonul a monomerelegyen, létrehozva a szilárd polimert.

Akramid (AA) monomer mellé térhálósító elemként trietilénlikol-dimetakrilát (TGDM) alkalmazható.

A kopolimerizáció terméke, hasonlóan a politrietilénlikol-dimetakriláthoz, jó mechanikai tulajdonságú, kemény, tömör anyag. Ebbe a tömör szerkezetű alapanyagba bele lehet építeni vezető adalék anyagokat és vizsgálhatók a frontális szintézissel így elkészített, immáron vezető kompozitok elektrokémiai sajátosságai. A vezető adalék lehet a félvezető grafit, de hatékonyan alkalmazhatók különböző fémporok, fémoxidok és oxidbronzok is.

A vizsgálatokat abban a reményben végeztük, hogy gyakorlati hasznosíthatóságra is utalást találunk eredményeink között.

Indikátorelektrodként használva a kompozitot, alkalmas a potenciálváltozás követésére és így elektrokémiai rendszerek jelzőelektrodként hasznosítható.

NaCl oldat elektrolízisének a polimer alapú rendszerek áramhatásfoka 15-20%-kal jobbnak bizonyult más gyakorlati rendszerekhez képest.

Különböző grafit tartalmú kompozitok esetében a  $H_2$  leválásához szükséges potenciál különböző, egyes esetekben kisebb, mint a spektroszkópiai grafiton. Oxidbronzal módosítva az összetételt még kisebb potenciál értékek mérhetők. Így akár szabályozható a  $H_2$  leválása, nem kívánt folyamatok elkerülhetők.

Frontális szintézissel olyan AA-TGDM alapú kompozitot állítottunk elő, mely megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, ellentétben a hagyományos módon előállított TEFLON alapú kompozittal. Az alkotók összetételétől függően sikerült egy olyan optimális összetétel meghatározása, mely előnyös tulajdonságokat biztosít a kompozit számára, mind mechanikai, mind degradációs viselkedés szempontjából. Az AA-TGDM monomerekből kialakított térhálós szerkezetű polimer egy jó szerkezetet biztosíthat, akár más adalék anyagok beágyazásához is.

## Mechanikai ötvözéssel előállított Fe-Cr-Ni ötvözetek vizsgálata Mössbauer-spektroszkópia és röntgendiffraktometria segítségével

Készítette: Vaspál Gábor  
 ELTE, Magkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kuzmann Ernő

Az elmúlt években megnövekedett a jelentősége a háromalkotós vas-krom-nikkel vékonyrétegű ötvözeteknek. Különös tekintettel a kiváló korrózióálló és mechanikai tulajdonságaikra rendkívül előnyösen használhatók a kevésbé korrózióálló anyagok bevonataiként. Ezek az ötvözetek előállításuk szempontjából többféleképpen lehetnek. Létrehozhatók például, párologtatással vagy elektrokémiai leválasztással. Ezek az eljárások, szemben a termikus előállítási módszerrel, nem egyensúlyi fázisok keletkezéséhez is vezethetnek.

Fe-Cr-Ni elektrodepozitokon, valamint a párologtatott és ionkevert ötvözeteken végzett korábbi Mössbauer-mérések azt mutatják, hogy az ötvözetek fő fázisa egy ferromágneses metastabilis fázis. Ezek az ötvözetek mikrokristályos szerkezetűnek bizonyultak, amelyek vizsgálatára a Mössbauer-spektroszkópia igen előnyösen alkalmazható.

A fő kérdés, amelyre munkámban választ kerestem az, hogy az elektrokémiaileg leválasztott és párologtatással nyert ötvözetekben észlelhető ferromágneses fázis megtalálható-e olyan, a fentiekkel megegyező összetételű ötvözetekben, amelyeket mechanikai ötvözéssel állítottak elő. Ez utóbbi eljárással ugyanis, szintén létrehozható olyan ötvözet, melyben nem egyensúlyi fázisok is megjelenhetnek.

Munkám során, mechanikai ötvözéssel előállított vas-krom-nikkel ötvözetet vizsgáltam meg Mössbauer-spektroszkópiával és röntgendiffraktometriával. A mérések alapján világossá vált, hogy a vizsgált összetételű ötvözetekben, egy nem egyensúlyi ferromágneses fázis jelenik meg, hasonlóan a párologtatott és ionkevert, valamint az elektrokémiai úton leválasztott vékonyrétegű ötvözetekhez. A röntgendiffrakciós mérések azt mutatták, hogy a megvizsgált ötvözetek felületen középpontos köbös (FKK) rácsot alkotnak és, hogy a két eltérő összetételű ötvözet rácsparamétere kis mértékben eltér egymástól, az ötvöző elemek eltérő aránya miatt. Az FKK rácsú ferromágneses fázis fellépése a vizsgált ötvözetekben anomálisnak tekinthető. A talált metastabilis ferromágneses fázis az egyensúlyi körülmények között előállított, hasonló mennyiségű krom és nikkel ötvözőt tartalmazó, olvadákfázisból előállított ötvözetekben soha nem tapasztalható.



## Természetes alapú korróziós inhibitorok vizsgálata

FKA7

Készítette: Szailer Tamás  
József Attila Tudományegyetem

Témavezetők: Dr. Kutsán György, Dr. Rauscher Ádám

Az elmúlt évtizedekben szinte minden területen, így a korróziós inhibitorok tekintetében is előtérbe kerültek a környezetvédelmi szempontok. Az iparban igen nagy mennyiségben alkalmazzák a korróziógátló adalékokat, melyek többsége mérgező, egyesek rákkeltők. Az élelmiszeriparban és a melegvíz-ellátó rendszerekben a toxikus inhibitor és a termék, ill. a közeg közötti közvetlen érintkezés okozhat súlyos problémát. A háztartásokban megjelentek a bevonat nélküli, korszerűnek mondott konyhatechnikai eszközök, melyek tisztítása során elengedhetetlenül szükséges, hogy a mosogatószernek egészségre ártalmatlan korróziós inhibitorot kell tartalmaznia. Ez azért is ajánlatos, mivel Magyarországon a háztartási szennyvíz a települések nagy részén közvetlenül az élővizekbe jut. Ezért a korróziós inhibitoroknak sok egyéb szempont mellett a környezetvédelmi igényeket is ki kell elégíteni.

A Korróziós Csoport könnyen hozzáférhető, természetes alapú, növényi eredetű korróziós inhibitorok kutatásával foglalkozik. Ebbe a munkába kapcsolódtam be. A konkrét növény kiválasztásánál több szempontot vettünk figyelembe. Elsősorban a drogismeretre és a korróziós irodalomban található eredményekre támaszkodtunk. Ezek alapján olyan növényt kerestünk, mely a fémfelületre történő adszorpciót biztosító funkcióval rendelkező vegyületeket tartalmaz. A választás így a fekete bodza (*Sambucus Nigrae*) gyümölcseire esett.

A kísérleti munkát az inhibitorok elkészítésével kezdtem. Ez különféle eljárásokkal történt. A próbatesteket (A38 acél lap ill. henger) standardizált műveletsorozattal készítettem elő.

Az inhibitorok védőképességét és tulajdonságait tömegcsökkenés meghatározásán alapuló tervezett időtartamú vizsgálati módszerrel, ciklikus voltammetriával és galvanosztikus polarizációs módszerrel vizsgáltam.

Összegzésként elmondhatjuk, hogy a fekete bodza bogyójából nyert vegyületek jelentős inhibíciós hatással rendelkeznek. Feltételezhető, hogy ez a sambunigrinnek, a rutinnak, ill. a telítetlen karbonsavaknak köszönhető. Az, hogy mely komponens(ek)nek tulajdonítható a hatékonyság, illetve az egyes komponensek csak együtt hatnak-e, további vizsgálatok tárgyát képezi.

## Acetilénvegyületek szerkezet-korróziós inhibíciós aktivitás összefüggése

FKA8

Készítette: Bundula Róbert  
JATE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Kutsán György, Dr. Körtvélyesi Tamás, Dr. Rauscher Ádám

Acetilén-származékok (alkoholok, aminok) inhibíciós hatékonyságát 1 M HCl-oldatban tervezett időtartamú mérésekkel határoztuk meg. Méréseinkhez A38 minőségi jelzésű hidegen hengerelt acélból készült próbatesteket használtunk. A mintaelőkészítés standardizált műveletsorozattal történt. A tervezett időtartamú méréseket a NACE Standard TM-01-69 szabványnak megfelelően végeztük 30 °C-on, a teljes kitéti idő 3 nap volt. A mérési eredmények alapján meghatározható a korróziósebesség valamint az oldat korrozivitásának és a fém korrodálhatóságának időbeni változása. Az inhibíció időbeni változásának tanulmányozása céljából elektrokémiai (polarizációs ellenállás, galvanosztikus) méréseket végeztünk.

Az alkalmazott inhibitorok néhány fizikai-kémiai jellemzőjét PM3 szemempirikus kvantumkémiai módszerrel számítottuk. A legstabilabb geometriával rendelkező konformerek fizikai-kémiai jellemzői –  $E_{\text{HOMO}}$  (Highest Occupied Molecular Orbital)  $E_{\text{LUMO}}$  (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), dipólusmomentum, nettó atomi töltések és kötésrendek – és a korróziósebességek közötti lineáris regressziószámítással kerestünk kapcsolatot. A kapott korrelációs együtthatók nem voltak kielégítőek, ezért a legjobb korrelációt szolgáltató fizikai-kémiai jellemzőkkel multilineáris regressziószámításokat végeztünk. Az adatok kiértékelését faktoranalízissel egészítettük ki.

A  $p \leq 0.01$  szignifikanciaszinten korrelációt találtunk a korróziósebességek és a dipólusmomentum értéke, az inhibitorok funkciócsoportját hordozó és a hármaskötésű szánatom töltése között. A különböző kitéti időkhöz tartozó korróziósebességekből levonható következtetések (az oldat korrozivitásának és a fém korrodálhatóságának változása) és a számított korrelációs együtthatók változásának tendenciája arra utal, hogy a korróziós folyamat során az inhibitorok olyan átalakuláson mennek keresztül, amelynek révén nagyobb inhibíciós hatékonyságú termékek képződnek.

## A metastabil lyukképződést kísérő elektrokémiai zaj sztochasztikus analízise

Készítette: Kriston Ákos  
ELTE, Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Lakatosné Dr. Varsányi Magda

A rozsdamentes acéltermékek leromlásának egyik legveszélyesebb módja a lyukkorróziós sérülés. A statikus vizsgálatok azt mutatták, hogy a lyukkorrózió agresszív (klorid-) ion jelenlétében, egy kritikus potenciálon, kritikus idő (inkubációs idő) elteltével a passzív film sérült részein indul meg, majd autokatalitikus mechanizmussal a lyuk addig növekszik, amíg a keresztmetszet teljes egészében át nem lyukad.

A kritikus lyukképződési potenciálnál negatívabb potenciálon jó néhányan megfigyelték azt a jelenséget, hogy az áram-idő görbén, véletlenszerűen tranziensek jelennek meg, amely a védelmet jelentő passzív film rövid idejű megsérülésére utal. Ebben a fázisban lyukak keletkeznek és hegednek be ezért ezt a jelenséget (rövid idejű áramcsúcsok) metastabil lyukképződésnek hívjuk. A jelenség jellemzésére a fluktuációk amplitúdó-eloszlásának és frekvencia-spektrumának elemzését használják.

Ebben a munkában a jelenséget a sztochasztikus folyamatok egy másik ezen a területen ez idáig nem vizsgált jellemzőjével, az folyamat autókorrelációs függvényének meghatározásával próbáljuk leírni. Ennek segítségével megbecsülhető, hogy a zaj időbeli függését adott időintervallumon belül a folyamat múltbeli állapota mennyire befolyásolja. A metastabil lyukak jelenlétére utaló áramimpulzusok eloszlásfüggvényének meghatározásával a passzív állapot stabilitását befolyásoló ötvözet vagy oldatkomponensek hatását kívánjuk jellemezni. A statisztikai leírásokkal és az autókorrelációs számítások együttes alkalmazásával várhatóan megjósolható a passzív állapotot leíró folyamatok időbeli korrelációja.

## Acetonitril volumetrikus tulajdonságainak meghatározása fényszórási kísérletek és perturbációelméleti számítások alapján

Készítette: Valiskó Mónika  
VE, Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Szalai István

A molekuláris folyadékok és folyadékelegyek állapotegyenleteinek konstrukciójához nélkülözhetetlen néhány termofizikai mennyiség ismerete. Ilyenek az izoterm kompresszibilitási tényező ( $\beta_T$ ) és az izobár hőtágulási együttható ( $\alpha_p$ ).

Az állapotegyenletek konstrukciójához vagy molekuláris paraméterek meghatározásához sokszor az  $\beta_T \alpha_p^2$  szorzat hőmérsékletfüggésének ismerete is elegendő. A folyadékok izoterm kompresszibilitása azonban nem könnyen mérhető tulajdonság, emiatt meglehetősen kevés adat található rá az irodalomban. A Rayleigh-féle fényszórási kísérletek lehetőséget nyújtanak a fenti mennyiségek optikai úton való meghatározására. A Rayleigh-féle fényszórást a szóró közeg relatív permittivitásának fluktuációja okozza, amely szoros kapcsolatban van a folyadék sűrűségének fluktuációjával és ez az eredete a fényszórás és a volumetrikus tulajdonságok közötti kapcsolatnak.

A kísérletek során az egységnyi térszögbe szórt fény intenzitását a primer sugárra mérőlegesen mérik. A szórt fény intenzitásának meghatározására az  $R$  Rayleigh-együttható használatos. ( $R = I_{sz} A / I_p V$ , ahol  $I_{sz}$  a szórt fény intenzitása,  $A$  a detektor megvilágított felülete,  $I_p$  a primer sugárzás intenzitása,  $V$  a minta szórási térfogata.)

A kísérletek során fényforrásként nagy intenzitású poláros lézert alkalmaztunk. Vertikális polarizációjú beeső fényenél a Rayleigh-faktor és az említett termofizikai tulajdonságok között az alábbi összefüggés adható meg:

$$R_{vv} = \frac{12\pi^2 kT}{\lambda^4} n^2 \left( \frac{dn}{dT} \right)^2 \left( \frac{\beta_T}{\alpha_p^2} \right) \frac{1}{3-4\rho}$$

ahol  $R_{vv}$  a Rayleigh faktor vertikális polarizációjú beeső fényenél,  $\lambda$  az alkalmazott sugárzás hullámhossza,  $n$  a folyadék törésmutatója az adott hullámhosszon illetve  $dn/dT$  a törésmutató hőmérséklet szerinti differenciálhányadosa,  $\rho$  depolarizációs hányados,  $k$  a Boltzmann állandó.

A perturbációelméleti számításokban az acetonitril molekulák párkölcsönhatási potenciáljának modellezésére a polarizálható dipoláris merev gömb modellt használtuk.

A Rayleigh faktor és a törésmutató mérésével a fenti hányados meghatározható, azaz optikai mérések segítségével az  $\beta_T \alpha_p^2$  szorzat kiszámítható. Az így kapott eredményeket összehasonlítottuk a Strobridge-féle empirikus állapotegyenlethez számított adatokkal. A mért és számított adatok jó egyezést mutatnak.

## pH-szabályozott oszcillációs reakciók hőmérséklet-érzékenysége

*Készítette: Kovács Klára  
KLTE, Fizikai Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr Rábai Gyula

A kémiai oszcilláció rendszerint csak optimális, többé-kevésbé szűk hőmérséklet-tartományban jelentkezik. Ennek megfelelően a hőmérséklet változtatása éles átmeneteket idézhet elő oszcillációs és nem oszcillációs állapotok között. Ezenkívül az indukciós idő, a frekvencia, valamint az amplitúdó is függ a hőmérséklettől. Ezek a válaszjelenségek szoros kapcsolatban vannak a reakció mechanizmusával.

Az oszcillációs frekvencia logaritmusát ábrázolva a reciprok hőmérséklet függvényében egy látszólagos aktiválási energia határozható meg a kísérleti adatokból az Arrhenius egyenlet segítségével. Ilyen módon több bromát oszcillátorban meghatározták az "oszcilláció aktiválási energiáját", amiből sikerült kimutatni, hogy melyik komponens folyamat felelős a frekvenciáért. Felvetettük, hogy vajon a pH-szabályozott oszcillátorok esetében ez a módszer segítségül hívható-e egy ilyen, a mechanizmussal kapcsolatos probléma megoldására.

Kísérleteimet ismert pH-szabályozott oszcillációs reakciókkal végeztem. A  $\text{IO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  folyamatosan áramló reakciórendszerében meghatároztam az oszcilláció kialakulásához optimális hőmérséklet-tartományt. Tanulmányoztam a frekvencia hőmérséklet-függését és meghatároztam az "oszcilláció aktiválási energiáját". A  $\text{IO}_3^-$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  rendszerben az előzőhöz hasonló kísérleteket végeztem. A hőmérséklet-változtatás hatására a rendszer állapotában bekövetkező változásokat vizsgáltam. Valamint a  $\text{IO}_3^-$ -ionok különböző kezdeti koncentrációi esetén az előbb ismertett módszerrel meghatároztam a látszólagos aktiválási energia értékeket. Majd az aktiválási energiáért felelős komponens folyamatokat vizsgáltam meg és a mechanizmusra vonatkozó következtetéseket vontam le. A kémiai oszcilláció aktiválási energia koncepciója csak korlátozottan érvényes. A  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{SO}_3^{2-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - $\text{HCO}_3^-$  kaotikus rendszerben nem lehetséges aktiválási energia meghatározása ily módon. Ellenben periódus kettőződést lehet a hőmérséklet változtatásával indukálni.

## Frontok instabilitásának vizsgálata nyílt rendszerben

*Készítette: Kiricsi Mónika  
JATE, Fizikai Kémiai Tanszék*

Témavezetők: dr. Horváth Dezső és dr. Tóth Ágota

Nyílt rendszerekben való korábbi vizsgálatok lehetővé tették diffúzió által irányított térbeli mintázatok megfigyelését. Célunk a zárt rendszerben már ismert frontinstabilitás folytonos betáplálású nemkevert reaktorban történő tanulmányozása volt. Munkánk során numerikus módszerekkel vizsgáltuk a stacionárius állapotokat térbelileg elválasztó sík frontok instabilitásából eredő celluláris frontokat egy egyszerű köbös autokatalitikus modellen keresztül.

A front tér- és időbeli viselkedését leíró reakció-diffúzió egyenleteket numerikus integrálással oldottuk meg. Számolásaink során a gél és a reaktor közti diffúziós anyagcsere sebességét növeltük és vizsgáltuk a kialakuló front sebességének és alakjának változását. A front sebessége egy kezdeti kismértékű növekedést kivéve monoton csökken. A rendszer megnyitásával a síkfront a haladási irányára merőlegesen kisebb egységekre, cellákra hasad fel a zárt rendszerben tapasztaltakhoz hasonlóan. A kialakuló felhasadás mértéke az anyagcsere sebességének növelésével csökken, mely a létrejövő anyagcseretöbblet eredménye. A diffúziós anyagcsere további növelésével egy, az előzőtől eltérő cellás szerkezet alakul ki növekvő felhasadás kíséretében. A mintázat nemcsak a front haladási irányára merőlegesen hanem azzal megegyező irányban is mutat térbeli oszcillációt, mely összhangban van a sík frontokra alkalmazott lineáris stabilitásanalízis eredményével is.

## Terner elegyek gőz-folyadék egyensúlyi adatai térhatású ábrázolásának szoftver problémái

*Készítette: Heszberger János  
BME, Kémiai Informatika Tanszék*

Témavezető: Dr Kollár Gáborné

TDK munkám célja egy, a terner elegyek gőz-folyadék egyensúlyi adatainak térbeli megjelenítésére szolgáló szoftver készítése volt. Munkám megkezdésekor, 1996-ban sem a Budapesti Műszaki Egyetemen, sem pedig az ELTE Fizikai Kémiai Tanszékén nem állt rendelkezésre olyan szoftver, amely a terner elegyeknek megfelelő háromszög fölött lett volna képes a felületek ábrázolására. A mindnütt elérhető EXCEL csak téglalap fölött rajzol, a MATLAB-nak és a STATISTICA-nak ekkor még csak korábbi, a feladat megoldására nem alkalmas verziói voltak elérhetőek.

Elkészítettem a TRIGON szoftvert, amely képes felhasználóbarát módon megoldani pl. a terner elegyek izobár forrpon felületének vagy izoterm egyensúlyi nyomás felületének az ábrázolását, és ezzel szemléletes módon megmutatni a termodinamikai ellenőrzési módszerekben alkalmazni kívánt közelítő függvények "használhatóságát" vagy megjeleníteni a reziduum-felületeket.

A TRIGON számítógépi programot Turbo Pascal nyelven írtam meg, és még első verzióját átadtuk a Hannoveri Egyetem Matematikai Intézetének, hogy a kutatási témában, amelyhez az én szoftver-munkám is csatlakozik, a numerikus matematikai közelítő felületek megjelenítésében alkalmazzák. Következő lépésként elkészítettem a TRIGON programhoz egy felhasználóbarát számítógépi felületet Turbo Vision-t alkalmazva. Programom ezen változatát, amely megírásával társszerzője lettem egy nemzetközi konferencia-előadásnak, ismertettem TDK dolgozatomban. Végül, két kémiai példán keresztül kitértem a jelenleg már hozzáférhető újabb STATISTICA verzióval való összehasonlításra is.

## FIZIKAI KÉMIA B TAGOZAT

**Fourier-transzformációs infravörös és Raman spektroszkópiai  
vizsgálatok a propánsav és tejsav, valamint Na- és Ca-sóik  
spektrumának értelmezéséhez és gyakorlati alkalmazásához**

*Készítette: Kardos Beáta  
JATE, Fizikai Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr Andor József

A modern gyógyászatban a fémhiány-betegségek megelőzésében egyre nagyobb szerepet kapnak a kivánt elemeket a szervezetbe hatékonyan bejuttató gyógyszerek és táplálék-kiegészítők. Mindezideig még nem alakult ki egységes szemlélet arról sem, hogy milyen gyógyszerformákkal érhetőek el a legjobb eredmények a fémfölsleg-betegségek kelátterápiás gyógyításánál.

A gyógyszertechnológiában jelentős mértékben alkalmazott biológiailag aktív anyagokat a propánsavat és 2-hidroxi származékát - a tejsavat -, valamint Na- és Ca-sóikat választottam modellanyagként egyszerű összetételük és az irodalomban rendelkezésre álló viszonylag széles adatkörük miatt. A molekuláris és csoportszimmetria elméletre támaszkodva, a spektroszkópiai vegyérték-modell alkalmazásával elvégeztem a nyert spektrumok értékelését.

A Fourier-transzformációs infravörös és Raman spektrométerek nyújtotta lehetőségek kihasználásával behatóbb adatokat nyertem vizsgált anyagaim spektroszkópiai és szerkezeti jellemzőinek összefüggéseiről.

Az IR és Raman színeképekben egyes jellemző rezgések frekvenciájának identitása vagy komplementaritása alapján következtettem a molekulák szerkezeti és szimmetria viszonyainak a hidroxil-csoport kapcsolódása és a karboxil-karboxilát átalakulás okozta megváltozására.

Anyagaim vizes oldataiban - a nyert Raman adataimat kiegészítve - a közeghatást vizsgáltam IR-ATR technika alkalmazásával.

A munka során talált összefüggések segítséget nyújthatnak a továbbiakban általában a karbonsavak és hidroxil-karbonsavak egyéb fémekkel alkotott biológiailag aktív és biológiailag lebomló - a fémhiányos- és fémfölsleg-betegségeknek alkalmazható - komplexei képződésének és molekuláris szerkezetének felderítésében is.

**Szolvatációs dinamika vizsgálata klasszikus és kvantum  
molekuladinamikai módszerrel**

*Készítette: Mináry Péter  
ELTE, Fizikai Kémia Tanszék*

Témavezető: Dr. Turi László

A kémia az esetek nagy részében oldatfázisban lejátszódó reakciókkal foglalkozik. Az oldószer különleges tulajdonságai szerepet játszanak a reaktivitás mértékében. A folyadékfázis bonyolult és komplex szerkezete megnehezíti a benne lejátszódó fizikai történések mérések útján való időbeni követését. Ezért az ilyen problémák mélyebb, molekuláris szintű megértéséhez nagy segítséget nyújtanak a számítógépes szimulációk.

Munkánk során a folyadékok szerkezeti és dinamikai viszonyainak leírására alkalmas molekuladinamikát felhasználva tanulmányozzuk az oldódás fizikai folyamatát. Klasszikus és kvantumdinamikai modelleken keresztül próbálunk választ kapni az egyensúlyi rendszerekben okozott perturbációkat követő folyadékrelaxáció molekuláris aspektusaira. Továbbá metanolos közegben a lineáris válaszelmélet (Linear Response Theory, LRT) érvényesülésének feltételeit vizsgáljuk. Kiemelten foglalkozunk az elektronszolvatáció fizikai alapjaival elsősorban energetikai, de szerkezeti oldalról egyaránt. Az irodalomban pump-and-probe néven ismert három impulzusú fotoionizációs kísérlet reprodukált kiindulási paraméterekkel végrehajtott virtuális modellezését is elvégezzük metanolban és elméleti oldalról magyarázzuk a kapott eredményeket.

Az elvégzett számítógépes kísérletek céja főleg az oldószer szerepének tisztázása az oldatfázisban lejátszódó reakciókban. Az előbbi probléma megoldását elsősorban az új töltések és töltéseloszlás változások kiváltotta perturbációkra adott molekuláris válaszok megértésében látjuk, mivel egy reakciókoordináta mentén haladva ilyen jelenségek mennek végbe.



## Az acetilén pszeudohalogenid-származékainak szerkezete és stabilitása

Készítette: Havasi Balázs  
BME, Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Pasinszki Tibor

A pszeudohalogenidek a vegyületek egy igen változatos csoportját alkotják, melyek szerkezete, stabilitása és kémiai reakciókészsége nagymértékben függ a pszeudohalogenocsoporthoz kapcsolódó szubsztituenstől. Az acetilén pszeudohalogenid-származékairól igen keveset tudunk, habár várhatóan érdekes szerkezeti és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. A vegyületek jövőbeni előállítását célzó kutatásainknak egy fontos első lépése ezen vegyületek vizsgálata elméleti kémiai módszerekkel.

Munkám során az izocianáto-acetilén (HCC-NCO), valamint izomerjei (cianáto-, fulmináto-, izofulmináto-, oxazirin- és oxaziridinilidén-származék) szerkezetét, stabilitását és izomerizációját vizsgáltam MP2(full)/6-311G(2d,2p) kvantumkémiai módszerrel. Dolgozatomban közlöm az energia hiperfelületen talált minimumok szerkezetét, energiáját, valamint a szerkezethez tartozó fizikai paramétereket (dipólusmomentum, rotációs állandók), tárgyalom az izomerek geometriai sajátosságait, termodinamikai stabilitását, valamint a lehetséges izomerizációs útvonalakat.

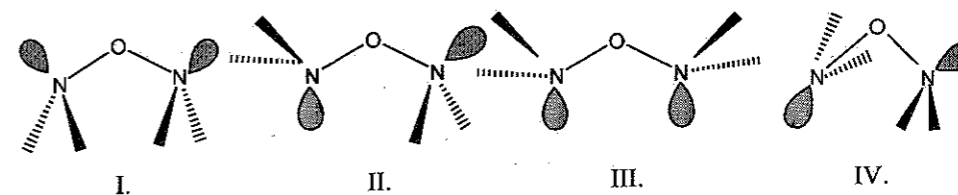
## A perfluoro(2,4-dimetil-3-oxa-2,4-diaza-pentán) konformációs kérdései

Készítette: Oláh Julianna  
BME, Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Veszprémi Tamás

Egyetlen olyan vegyületet ismerünk, amelyben N-O-N egyszeres kötéseket tartalmazó láncrészt találhatók, ez a  $(CF_3)_2N-O-N(CF_3)_2$ . Az egyszeres kötések mentén a rotáció általában könnyen végbemegy, ezért azt várnánk, hogy a molekula több konformer alakjában létezik. Ezzel szemben a gáz-elektron-diffrakciós vizsgálat csak egy konformer jelenlétét mutatta a vegyületben. Munkám célja az volt, hogy megvizsgáljam, mi befolyásolja az  $X_2N-O-NX_2$  ( $X=H, F, CH_3$  és  $CF_3$ ) típusú vegyületek konformerjeinek szerkezetét. Ehhez kvantumkémiai eszközöket használtam fel.

A konformerek térszerkezetét a nitrogén atomok nem-kötő elektronpárjainak és az X atomoknak a kölcsönhatása befolyásolja. A nitrogén atomok nem-kötő elektronpárjainak orientációja alapján az alábbi szerkezeteket különböztethetjük meg:



Három vegyület ( $X=H, F, CH_3$ ) esetében három valódi minimumot találtam:  $X=H, F$  az II. III. és IV. szerkezetek konformerek,  $X=CH_3$  esetén pedig az I. II. és III. szerkezetek.  $X=CF_3$  szubsztituens esetén a konformerek struktúrája a II. és III. szerkezetekkel egyezik. Az  $NH_2-O-NH_2$  molekula esetében a III. szerkezet a legstabilabb, amely a pozitív parciális töltésű hidrogén atomok és a nitrogén atom nem-kötő elektronpárjának kölcsönhatásával magyarázható. A többi vegyület esetében a II. szerkezet a legstabilabb. Az  $X=CH_3, CF_3$  szubsztituensek esetén ennek sztérikus okai vannak, míg  $X=F$  esetén pedig a nagy negatív parciális töltéssel rendelkező fluor atomok destabilizálják a molekulát.

Eredményeim alátámasztják a kísérleti eredményeket és értelmezik azokat.

## Monoszulfonált-trifenil-foszfinok és komplexeik vizsgálata

Készítette: Papp Gábor  
 KLTE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Joó Ferenc

A meta-szulfonátofenil-difenil-foszfin (mTPPMS) térkitöltése nagyobb, mint a szulfonátatlan trifenil-foszfiné. A diákköri munkámnak célja az volt, hogy egy olyan foszfin ligandumot állítsak elő és jellemezzek, mind szerkezeti, mind komplexképző tulajdonságait figyelembe véve, amely térkitöltése kisebb a mTPPMS-nél de annak vízoldható tulajdonságát őrzi. Erre a legmegfelelőbbnek a hasonló para-szulfonátofenil-difenil-foszfin (pTPPMS) adódott, amely térkitöltésben várhatóan a PPh<sub>3</sub> és a mTPPMS között áll, de hasonlóan a mTPPMS-hez vízoldható. Az eddig elért eredmények:

1. Előállítottam a pTPPMS-t irodalomból ismert receptúra alapján. Szerkezeti jellemzéshez sikerült röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásra alkalmas egykristályt növesztennem, a szerkezetmeghatározás jelenleg folyamatban van.

2. A pTPPMS komplexképző tulajdonságaiban analóg módon viselkedik a mTPPMS-sel, így analóg módon állítottam elő a RuCl<sub>2</sub>(pTPPMS)<sub>4</sub>, HRu(CO)(pTPPMS)<sub>2</sub>, transz-Ir(CO)Cl(pTPPMS)<sub>2</sub> valamint a RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(pTPPMS)<sub>2</sub> komplexeket. A komplexek IR-spektrumaiban a CO-sávok eltolódásából megállapítható, hogy a pTPPMS és a mTPPMS elektronikus tulajdonságaiban nincs jelentős eltérés.

3. Vizes közegben a RuCl<sub>2</sub>(pTPPMS)<sub>4</sub> komplex pH-tól függően reagál H<sub>2</sub>-nel, mégpedig savas pH tartományban a HRuCl(pTPPMS)<sub>4</sub> míg lúgos oldatokban a H<sub>2</sub>Ru(pTPPMS)<sub>4</sub> képződik.

4. Elvégeztem fahéjaldehid redukcióját különböző pH-kon a RuCl<sub>2</sub>(pTPPMS)<sub>4</sub> komplex jelenlétében vizes-szerves kétfázisú reakcióban. Megállapítottam, hogy a savas pH tartományban képződő HRuCl(pTPPMS)<sub>4</sub> a szén-szén kettős kötés redukcióját katalizálja szelektíven, míg a lúgos pH tartományban képződő H<sub>2</sub>Ru(pTPPMS)<sub>4</sub> a szén-oxigén kettős kötés redukcióját katalizálja szelektíven.

1. T.I. Wallow, F.E. Goodson, B.M. Novak *Organometallics* **1996**, *15*, 3708-3716
2. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, No. 7, 969

## Kvantitatív kísérleti és számítási módszerek a Raman spektroszkópiában A szulfátion protonálódásának vizsgálata

Készítette: Jakab Éva  
 JATE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Berkesi Ottó, Peintler Gábor

A Raman spektroszkópiát elsősorban minőségi elemzésre használják. Körülbelül tíz évvel ezelőtt jelentek meg a Fourier-transzformációs készülékek, amelyeknél a mért jel intenzitását jóval kevesebb tényező befolyásolja, mint a diszperziós készülékekénél. Munkánk során arra a kérdésre kerestük a választ, hogy lehet-e nagy pontosságú mennyiségi méréseket végezni a rendelkezésünkre álló Bio-Rad Digital Division FT-Raman spektrométeren. Modellként a szulfátion protonálódási egyensúlyát választottuk, amely önmagában is érdekes, mert az irodalomban erre az állandóra rendkívül változó értékeket lehet találni ( $\lg K_a = 0,6-2,1$ ).

Az egyensúlyi folyamat asszociációs állandójának meghatározása, több mérési sorozatban, iterációs módszerrel történt, melynek során (irodalmi adatok alapján)  $\lg K_a = 1,1$  értéket vettük kiindulási alapul. Mindig az előző méréssorozat eredményeként kapott egyensúlyi állandóval végeztük a következő mérés tervezését. Így tudtuk az állandó ionerősséget egyre jobban megközelíteni. A szulfát és a hidrogénszulfát forma megfelelő arányát, valamint az állandó ionerősséget nátriumszulfát és kénsav összemérésével biztosítottuk. Vizsgáltunk belső standardot tartalmazó oldatokat, valamint belső standard nélküli rendszereket. Bebizonyítottuk, hogy kvantitatív mérések végrehajtásához sem szükséges belső standard. A mért eredményeket a Lambert-Beer törvénnyel analóg összefüggés, valamint az ionerősség és a teljes koncentrációk definíciójából levezethető egyenletek alapján nemlineáris paraméterbecsléssel értékeltük ki. Megvizsgáltuk a mintapozíció, valamint a mintatartó anyagának és geometriájának hatását. Megállapítottuk azt a tartományt, ahol lineáris összefüggés van a lézerteljesítmény és a mért jel között. Meghatároztuk, hogy a gyűjtött spektrumok számának növelésével elérhető jel-zaj viszony csökkenés és a mérési idő növekedésének optimális arányát. A vizsgált kémiai rendszerben megállapítottuk, hogy a koncentrációk hibája legfeljebb 1%. Matematikai eljárást javasoltunk az eltérő alapvonalak normálására. Tapasztalataink szerint az alapvonalak csak egy szorzótényezőben különböznek, függetlenül a hullámszámtól. Jobban használható módszert javasoltunk a mérendő oldatok készítésére az adott rendszerben. Ezzel a bemérés relatív hibája jelentősen lecsökkent.

Méréseink bizonyították, hogy a Raman spektroszkópia valóban használható pontos mennyiségi mérésekre. A kidolgozott eljárások segítségével lehetővé válhat a korábban nem, vagy csak rendkívül nehezen, körülményesen mérhető rendszerek vizsgálata. Végeredményként 1 M ionerősségnél,  $\lg K_a = 1,23$  értéket kaptunk.

## Kovalens kötésrendek korrelált hullámfüggvényekre

Készítette: Rosta Edina  
ELTE, Elméleti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Surján Péter

A kvantummechanika modellrendszerén belül a hullámfüggvény minden információt hordoz a vizsgált rendszerről: egy fizikai mennyiség értékét a megfelelő operátor várható értékeként kapjuk. Általában azonban egy vegyész számára nagyon hasznosak lehetnek egyszerűen és szemléletesen megkapható különböző paraméterek, pl. az atomokhoz tartozó kötésrend- és vegyértékindexek is. Ezek definiálása nem triviális a kvantumkémiaiban, mivel kísérletileg nem mérhető mennyiségek. Csak egy adott molekulához tartozó elektronsűrűséget tudunk mérni, ennek atomi járulékokra bontása kísérletileg nem végezhető el.

Jelen munkában kétféleképpen definiált kötésrendet hasonlítunk össze: az elsőt a két-részecskés sűrűségmátrix kicserélődési részeként kapjuk, a másik pedig két atom közötti elektronszám-korreláció kovarianciája (fluktuációja). Míg ezen definíciók azonos eredményeket adnak egydetermináns SCF hullámfüggvényre, eltérő kötésrendet kapunk korrelált hullámfüggvény használatakor.

Az eddigi tapasztalatok alapján a fluktuáción alapuló definíció jóval alacsonyabb – esetenként értelmetlen – kötésrend értékeket jósol, mint a kicserélődésen alapuló és a kémiai szemlélet alapján várt. Megmutatjuk, hogy amennyiben az ún. Bader-féle topológiai elmélet alapján határozzuk meg az egyes atomokhoz tartozó elektronszám operátort, szemben az általánosan használt Mulliken-féle partícióval, fizikailag elfogadható értékeket kapunk a fluktuációs definíció alkalmazásakor is.

Analitikus levezetéseket a  $H_2$  molekulára végeztünk, ezen a példán vizsgáljuk részletesen a különböző definíciókat és szemléltetjük a kapott eredményeket.

## orto-OH-szubsztituált benzalanilin típusú Schiff-bázisok vizsgálata FT-IR és Raman-spektroszkópiái valamint szemempirikus és *ab initio* kvantumkémiai módszerekkel

Készítette: Hetényi Csaba és Németh Tamás  
JATE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Berkesi Ottó és Dr. Körtvélyesi Tamás

A benzalanilin és ennek *orto* helyzetben hidroxil-szubsztituált származékai a Schiff-bázisok családjába tartoznak. Az -OH csoport jelenléte miatt e vegyületeknél lehetőség nyílik intra- és/vagy intermolekuláris hidrogénhidak kialakulására. Célunk ezek szerkezetmódosító hatásának tanulmányozása, valamint relatív erősségük becslése a rendelkezésre álló módszerekkel.

Az általunk hozzáférhető irodalmat feldolgozva azt tapasztaltuk, hogy - bár többen felgyeltek e molekulák némelyikének a klasszikus képtől eltérő szerkezetére - végső következtetések közlésére nem került sor.

Az IR- és Raman-spektroszkópiái vizsgálatok során elvégeztük az egyes vegyületek sávhozrendelését, majd az egyes spektrumok összehasonlításából (a sávok eltolódásából) vontuk le szerkezeti következtetéseinket. Az IR színeképeket a mull-módszeren és a PAS eljárason túl különböző oldószerekben (tetrahidrofurán, széntetraklorid, kloroform, etilalkohol) is felvettük, hogy az intra- és intermolekuláris H-hidakat minél széleskörűbben jellemezni tudjuk. Míg a monoszubsztituált molekulák esetében túlnyomórészt az intramolekuláris kölcsönhatások dominálnak, a diszubsztituált vegyületeknél megállapítottuk, hogy lehetőség van magasabb szimmetriájú asszociátumok kialakulására.

A molekulák szerkezetének jellemzéséhez elméleti módszerek alkalmazásával becsültük meg az egyes molekulák *cis/transz* izomerjeinek relatív stabilitását. A stabilabb izomerek esetében megvizsgáltuk az említett H-kötések kialakulásának lehetőségét, valamint kiszámítottuk erősségüket, kötэшosszukat. A teljes geometriai optimalizálást különböző szinteken: szemempirikus (MNDO, AM1, PM3) és *ab initio* (RHF/3-21G) kvantumkémiai módszerekkel számos lehetséges konformáció esetében elvégeztük. Így mód nyílt a H-hidak szerkezetmódosító hatásának jellemzésére, valamint az egyes módszerekkel kapott adatok összehasonlítására is.

A két szálon (mérés és számítás) futó vizsgálódásaink egybevetésével következtetéseket vontunk le a tárgyalt Schiff-bázisok szerkezetére és kísérletet tettünk az esetlegesen kialakuló (intermolekuláris H-kötések által stabilizált) asszociátumok jellemzésére is.

## Gerjesztett állapotok leírása molekuláris fragmensek segítségével

Készítette: Lázár Armand  
ELTE, Elméleti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Surján Péter

Az elektrongerjesztett állapotok tanulmányozása meglehetősen számításgényes és a standard módszerekkel kapott eredmények nem mindig értelmezhetőek szemléletesen. Ebben a dolgozatban ismertetünk két módszert, amellyel olyan molekulák gerjesztései írhatók le, amik kettő illetve több fragmensre bonthatóak szét (legegyszerűbb példák a dimer molekulák). A módszereket két molekulára alkalmaztuk: egyszeresen kötött fullerén dimerre és egy spirozulfuránra.

A  $C_{60}$  molekula 1985-ben történt felfedezése óta a fullerénnel egyre több kutató foglalkozik, mind kísérleti, mind elméleti szempontból. Ezzel a tanulmánnyal szeretnénk mi is gazdagítani ezt az egyre gyarapodó és egyre szélesebb ismeretanyagot. Az egyszerűen kötött fullerén dimer, illetve polimer új anyag, nemrégiben állították elő. Mi a dimer molekula gerjesztett állapotait vizsgáltuk meg aszerint, hogy azok mennyire köthetőek az egyik, illetve másik monomerhez, azaz milyen mértékben lokalizáltak. Az eredményekből következtetéseket vontunk le a két monomer közti kölcsönhatás jellegére és erősségére.

A másik vizsgált rendszerünk egy érdekes és különleges szerves kénvegyületcsalád egyik képviselője, egy spirozulfurán. A vegyület ún. hipervalens kenet tartalmaz, azaz a kénatomhoz több atom kapcsolódik, mint a klasszikus vegyértéke alapján várható lenne. E molekula jól bontható fragmensekre, ezért lehetett rá alkalmazni módszerünket, mellyel azt vizsgáltuk, hogy az átmeneti dipólusmomentumnak mekkora része származik az egyes fragmensekből. Ezt a számítást több állapotra is elvégeztük.

## Lamellás tenzidrendszerek reológiai tulajdonságainak vizsgálata és modellezése

Készítette: Horányi Tamás János  
BME, Fizikai Kémia Tanszék

Témavezetők: dr. Pálinkás János, Dr. Halász László és dr. Németh Zsolt

A kozmetikumokba beadagolt felületaktív anyagokból különböző kettősréteg asszociációs kolloidok, különböző úgynevezett lamellás szerkezetek alakulhatnak ki. Megfigyelték, hogy a tenzidekből kiépülő kettősrétegű membránszerkezetek a kozmetikumoknak különböző előnyös tulajdonságokat kölcsönöznek. Ezen termékek jó hidratáló hatással rendelkeznek, segítik számos biológiai aktív molekula bőrbe jutását, kedvező termékstabilitással valamint jó konzisztenciával rendelkeznek.

Mivel a reológiai viselkedés szorosan összefügg a kolloid rendszer szerkezetével, valamint a rendszerben ható kölcsönhatásokkal, ezért ezek jobb megismerése érdekében fontosnak tartottuk, hogy a lamellás rendszerek vizsgálati lehetőségeit kibővítsük reológiai vizsgálatokkal. Reológiai vizsgálatokat eddig csak szűk körben alkalmaztak lamellás rendszerek jellemzésére. Vizsgálták a folyáshatár változását a lamellás rendszer képződésének hatására, folyásgörbét vettek fel, de nem végeztek vizsgálatokat az időfüggő viskoelasztikus tulajdonságok felderítésére. Hasonló módon nem történtek átfogó vizsgálatok a reológiai jellemzők paraméterfüggésének meghatározására.

Nemionos tenzidekből kialakuló liotrop lamellás folyadék-kristályos rendszereken – mint modellrendszereken – vizsgáltuk a reológiai jellemzők koncentráció-, hőmérséklet- és anyagi minőség függését. A reológiai tulajdonságok vizsgálatához és főképpen a reológiai jellemzők paraméter függésének megállapításához olyan reológiai mérést vagy méréseket kellett találnunk, melynek eredménye a mezofázisok közül csak a lamellás rendszerekre jellemző. Erre legalkalmasabbnak az oszcillációs és a kúszás teszteket találtuk.

Vizsgálataink eredményét modellalkotás révén értelmeztük. Egy már meglévő modellt használtunk fel és módosítottunk a lamellás rendszerek reológiájának leírására, így a szerkezeti tulajdonságokat is figyelembe vevő modellt kaptunk. A modell alkalmasnak bizonyult arra, hogy szerkezeti alapon leírja a lamellás rendszerek főbb reológiai jellemzőit. A paraméterfüggéseket kvalitatíve magyaráztuk a kölcsönhatások és a szerkezet megváltozásával, melyekről kiegészítő vizsgálatokkal (polarizációs fénymikroszkópia, kisszögű röntgenszórás, transzmissziós elektronmikroszkópia) bizonyosodtunk meg.

## Határfelületi fehérjemegoszlás törvényszerűségeinek vizsgálata

*Készítette: Borbás Réka*  
*ELTE, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék*

Témavezető: Kiss Éva Dr.

A háromfázisú megoszlás (TPP) egyszerű, laboratóriumi eljárás, melyet fehérjekomponensek, enzimek komplex keverékekből való kinyerésére dolgoztak ki. A különböző elválasztási feladatokban sikeresen alkalmazott módszer ma még lényegében empirikus, az adott minta feldolgozásához tapasztalati úton lehet megadni a TPP optimális körülményeit.

A TPP az  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - t-butanol - víz összetételű háromkomponensű, heterogén rendszereket használja. A két folyadékfázis határfelületén a fehérjékből egy koherens, gélszerű „középső fázis” képződik. Egyszerű modellrendszereket használva, arra kerestünk választ, milyen törvényszerűségek érvényesek a középső fázisban felhalmozódó fehérjék megoszlására.

Megállapítottuk, hogy a t-butanol és/vagy  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  tömegtörtjét növelve nő a két nemelegyedő folyadékfázis összetétele közötti különbség, a közöttük kialakuló határfelületi feszültség, és ezzel arányosan nő a középső fázisba kerülő fehérjék relatív mennyisége.

Összehasonlítottuk hat különböző fehérje (marha szérumalbumin, fibrinogén,  $\beta$ -laktoglobulin, lizozim, ovalbumin és tripszin), TPP-ben való viselkedését. A t-butanol -  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - víz rendszerben valamennyi fehérje képezett középső fázist, a megoszlásuk 10 és 95% között változott. Jó korreláció mutatkozott az egyes fehérjék hidrofóbitása, a TPP-ben való viselkedése és a határfelületi aktivitásuk között.

A fehérjék TPP-ben való megoszlását t-butanol helyett n-butanol, i-butanol és i-propanolt alkalmazva is megvizsgáltuk. Valamennyi esetben képződött középső fázis. Azt tapasztaltuk, hogy az egyes fehérjék megoszlásának mértéke eltérő volt a különböző alkoholt tartalmazó rendszerekben, de a fehérjékre adódó sorrend nem változott.

A TPP mint egyszerű minta-előkészítő, gyors kvalitatív analitikai módszer számos területen alkalmazható. Az élelmiszeriparban eredményesnek bizonyult nagy számú fehérjekomponenset tartalmazó rendszerek – különböző eredetű húslevek – megkülönböztetésében. A húsfajták azonosítása a harmadik fázis geometriai mérete, komprimálhatósága, illetve a fehérjéjél rugalmasságának jellemzése alapján volt lehetséges.

## Nanorétegek előállítása és vizsgálata filmmérlegben

*Készítette: Lucz Péter*  
*BME, Fizikai Kémia Tanszék*

Témavezetők: Dr. Hórvölgyi Zoltán és Tolnai Gyula

Speciális (pl. kerámiaképző, félvezető, mágneses, szupravezető) tulajdonságokkal rendelkező nanorészecskék megfelelően kialakított (nanostrukturált) rétegei számos csúcstechnológiai (elektro-optikai, memória) berendezésben nyerhetnek alkalmazást. A nanostrukturált kerámierétegek pedig előnyös mechanikai és hőszigetelő tulajdonságokkal rendelkeznek. A nanostrukturáltság szabályozása lehetővé teszi a lehetséges alkalmazások tervezését.

A vékonyréteg szilárd hordozón való előállítására több lehetőség kínálkozik. Ezek egyike a „nedves” kolloidkémia eszközeivel, a Langmuir-Blodgett (LB) technikával analóg módon teszi lehetővé ultravékony rétegek kialakítását. Ennek első lépése a szűk méreteloszlású nanorészecskék monorétegének víz-levegő határfelületen való létrehozása filmmérlegben, amelyet azután „kétdimenzióban” komprimálnak, a célból, hogy a részecskék maximális tömörödését biztosítsák. A víz-levegő határfelületi szerkezet kialakulását kolloid és - a felvitel során - kapillaris erők befolyásolják, így mindazok a paraméterek, amelyek a részecske-részecske és a részecske-közeg kölcsönhatásokat meghatározzák, alkalmasak a szerkezetképzés optimalizálására, rendezettségének befolyásolására.

Munkám célja amorf  $\text{SiO}_2$  (nano)részecskékből felépülő nanorétegek víz-levegő határfelületen való előállítása, valamint in situ és ex situ vizsgálata volt a részecskék felületi tulajdonságának (hidrofóbitásának) függvényében. Ennek során sikeresen állítottam elő szűk méreteloszlású szilikarészecskék alkotóanyagait. A részecskék felületét szililezéssel módosítottam (hidrofóbizáltam). A filmmérlegben létrehozott nanorétegek vastagságáról és szerkezetéről közvetett információt az oldalnyomás vs. terület izotermák adtak. A rétegek nagyléptékű szerkezetét (in situ) az általam beüzemelt, saját építésű Brewster-szög mikroszkóppal, míg kisléptékű szerkezetét (ex situ) atomi erők mikroszkópiájával (AFM) tanulmányoztam.

Az eredmények megerősítik azt az elképzelést miszerint a részecskék felületi tulajdonságain keresztül rétegeik strukturáltsága befolyásolható.



## Az összetétel szerepe a Winsor típusú mikroemulziók szerkezeti tulajdonságaiban

*Készítette: Peregı Éva  
JATE, Kolloidkémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Dékány Imre

A Winsor típusú, négy komponensű mikroemulziók szerkezeti tulajdonságainak a változását vizsgáltam a vizes fázis NaCl koncentráció változtatásának függvényében. A NaCl koncentrációt 0-10% között változtattam.

A mikroemulziók szerkezetére és összetételére vonatkozóan elméleti számításokat végeztem a kialakuló micellák várható méretének meghatározására egyszerű modellszámítások alapján. Meghatároztam a komplex mikroemulziók sűrűségét, viszkozitását és fényszórási tulajdonságait.

A modellszámítások alapján a mikroemulziók összetételét is kiszámoltam a különböző típusú (Winsor I. II. III.) mikroemulziók estére, amiből következtetni tudtam a rendszerek hígíthatóságára is.

A sűrűségmérések folyamán az O/V és V/O típusú mikroemulziók sűrűsége között lényeges különbséget tapasztaltam a diszperziós közegek sűrűsége közötti eltérések miatt. A bikontinuus Winsor III. rendszerek sűrűsége a két vizsgált (Winsor I. II.) mikroemulzió típus között maximumot mutatott.

A viszkozitás mérések eredményeként megállapíthattam, hogy a kialakult mikroemulziók newtoni folyadékok, és a növekvő NaCl koncentráció különböző mértékben befolyásolja a mikroemulziók viszkozitását.

A fényszórásméréseken alapuló vizsgálatok folyamán pedig a várható részecskeméretre és a polidiszperzításra vonatkozóan kaptam felvilágosítást.

Megállapítható, hogy a mikroemulziók cseppmérete adott határok között szabályozható. Ez lehetőséget ad szabályozott méretű makromolekulák mikroemulziókban történő szintézisére.

## REAKCIÓKINETIKA ÉS KATALÍZIS TAGOZAT

## Új típusú szilárd savak alkalmazása szerves kémiai átalakulásokban

Készítette: Szabó Ákos  
JATE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Molnár Árpád

Három új típusú szilárd, szulfonsavcsoportokat tartalmazó savkatalizátort jellemeztünk és vizsgáltunk néhány savkatalizált szerves kémiai reakcióban. Ezek a katalizátorok

- a DEGUSSA cég által gyártott és forgalmazott három, Deloxán márkanevű polisziloxán-vázás szulfonsav,
- az általunk irodalmi módszerek alapján előállított Nafion-H/szilícium-dioxid kompozitanyag,
- az ugyancsak általunk készített, megfelelő módon kivitelezett felületkezelési módszerrel módosított, felületén szulfonsavcsoportokat tartalmazó szilikagél.

A katalizátorok felületi jellemzésére BET felületmérést és ammónia adszorpciót használtunk. A katalitikus tulajdonságok vizsgálatára ismert és a kutatóhelyen is behatóan tanulmányozott reakciókat választottunk. Ezek a karbonsavak észteresítési reakciója, a Friedel-Crafts-alkilezés, a Prins-reakció, és dehidratálás. Az észteresítést ecetsav és 1-butanol, a Friedel-Crafts alkilezést benzol és benzil-alkohol reakciójával hajtottuk végre. A Prins-reakciók közül a legegyszerűbbet, a sztirol és formaldehid reakcióját vizsgáltuk. A dehidratálás során pinakolátrendeződést és gyűrűs éter képződési reakciót tanulmányoztunk (kiindulási anyagként 2,3-dimetil-2,3-butándiol, ill. 2,5-hexándiolt használtunk).

A vizsgált reakciókban a módosított szilikagél mutatta a legkisebb aktivitást, ugyanakkor a Deloxánok és a Nafion-H/szilícium-dioxid hatékony, szelektív katalizátoroknak bizonyultak. A három Deloxán katalizátor aktivitásában szerkezetüktől függő különbségeket figyeltünk meg, ill. befolyásolta ezek aktivitását víztartalmuk is.

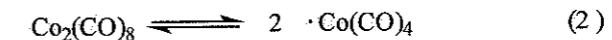
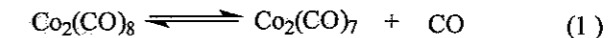
Az eddigiekben nyert kísérleti megfigyelések megfelelő kiindulási alapot adnak a vizsgált katalizátorok egyéb átalakulásokban történő alkalmazási lehetőségeinek további vizsgálatához.

## Szabad gyökök és oktakarbonil-dikobalt reakciójának vizsgálata

Készítette: Tuba Róbert  
VE, Szerves Kémia Tanszék

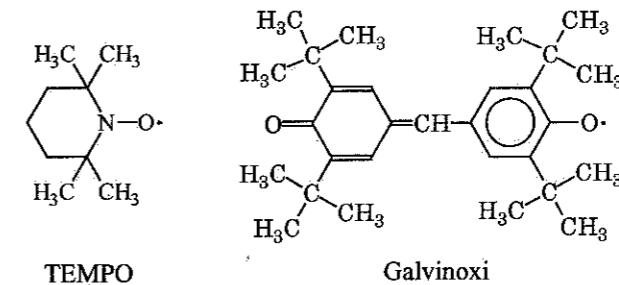
Témavezető: Dr. Ungváry Ferenc

Oktakarbonil-dikobaltból kis egyensúlyi koncentrációban koordinációs telítetlenséggel rendelkező heptakarbonil-dikobalt, vagy 17-elektronos tetrakarbonil-kobalt-gyök képződhet (1. illetve 2. reakció):



Az oktakarbonil-dikobalt számos reakciója ezen nagy reakciókészségű intermediereken keresztül valósul meg.

Irodalmi adatok szerint az oktakarbonil-dikobalt és a 2,2,6,6-tetrametil-piperidil-1-oxi szabad gyök (TEMPO) reakciójában egymagvú [1] és négymagvú [2] kobalt komplex képződik. E reakciókat a szerzők úgy képzelik, hogy a szabad gyök reagál az oktakarbonil-dikobalt oldatban kis egyensúlyi koncentrációban jelenlévő tetrakarbonil-kobalt gyökkel. Munkánk során legelőször reakciókinetikai vizsgálatokkal a TEMPO és oktakarbonil-dikobalt egymagvú kobaltkomplexhez vezető reakciójának mechanizmusát kíséreltük meg felderíteni. Eredményeink alátámasztják a szabad gyök és az egymagvú kobalt gyök reakciójának elképzelését, de ennél árnyaltabb eseményekre is fény derült [3]. Tapasztalatainkat megkíséreltük átvinni az irodalomból nem ismert oktakarbonil-dikobalt és más kereskedelmi forgalomban is kapható gyök (mint pl. galvinoxil) reakciójára.



Kísérleteink szerint itt is a tetrakarbonil-kobalt gyök átalakulásáról van szó, de a szabad gyök természetétől függően más izolálható termékhez vezet a reakció.

1. P. Jaitner, W. Huber, A. Gieren, H. Betz, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 379-387
2. P. Jaitner, C. Rieker, K. Wurst, *Chem. Commun.* (1997) 1245-1246
3. R. Tuba, F. Szeifert, F. Ungváry *J. Cluster Sci.*, 9 (1998) 289-294

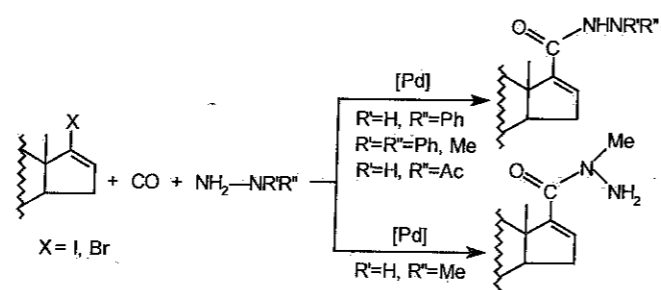
## Szteránvázás hidrazidok előállítása homogénkatalitikus reakcióban

Készítette: Szarka Zsolt  
VE, Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Skodáné dr. Földes Rita

Szteránvázás molekulák szénatomjait nitrogénatomra cserélve, illetve a vázat nitrogéntartalmú funkciós csoporttal ellátva kiemelkedő biológiai hatású vegyületekhez jutunk. A különböző 17-karboxamid-származékok hatékonyan blokkolják a tesztoszteront dihidrotesztoszteronra átalakító 5 $\alpha$ -reduktáz enzim működését, így gyógyszerként alkalmazhatók pl. a jóindulatú prosztatata hyperplasia kezelésében [1]. Az utóbbi időben bizonyították a 17 $\beta$ -(N-(aril-metil)-karbamoil)-androsztánok hatásosságát [2].

Munkám során ezen vegyületek aza-analógjait állítottam elő 17-jód-16-alkenil és 17-brom-16-alkenil szteroidok palládium jelenlétében lejátszódó homogénkatalitikus karbonilezési reakcióiban, különböző szubsztituált hidrazinszármazékokat használva fel nukleofil reagensként. Hasonló szintézisutat még nem alkalmaztak egyszerű hidrazidok előállítására sem. A reakciók enyhe reakciókörülmények között, szelektíven és jó konverzióval játszód-  
tak le.



23 új szteránvázás hidrazidot állítottam elő. Megállapítottam, hogy a konverziót és a reakció regioszelektivitását a reagens szterikus és elektronikus effektusai együttesen határozzák meg.

A termékek szerkezetének azonosítását különböző spektroszkópai módszerekkel végeztem ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, NOE, MS és IR).

### Irodalom

- Herbert G. Bull, Margarita Garcia-Calvo *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2359-2365, (1996)
- Kurata, H., Ishibasi, K., Kojima, K., Horikoshi, H., Hamada, T., Ikeda, T., *Jpn. Tokkyo Koho JP 08 73.492* (Sankyo Co.)

## Ciklohexén és ciklohexán hidrogén-peroxiddal végbemenő folyadékfázisú szelektív oxidációja TS-1, Ti-MCM41 és V-MCM41 katalizátorokon

Készítette: Lányi Ildikó  
JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Halász János

Bőséges irodalmi adatok támasztják alá, hogy a titánnal módosított ZSM-5 zeolit (TS-1) egyedülálló katalitikus tulajdonságokkal rendelkezik hidrogén-peroxidos oxidációs folyamatokban. Nagyszámú, nehezen oxidálható szerves komponens szelektíven és hatékonyan oxidálódik jelenlétében. Számos más oxidáló ágenssel lejátszódó reakciót tanulmányoztak, de a legnagyobb érdeklődést mégis a hidrogén-peroxidos oxidáció vívta ki, mivel a  $\text{H}_2\text{O}_2$  bomlástermékei a víz és az oxigén a környezetre ártalmatlanok.

A TS-1 a hidrogén-peroxidos reakciók széles skáláját katalizálja, az utóbbi években egyre többen foglalkoznak a katalizátor és szintézisének, valamint az általa katalizált reakcióknak a vizsgálatával.

A kutatómunkába bekapcsolódva állítottunk elő TS-1 katalizátort, és vizsgáltuk azt fizikai-kémiai módszerekkel (röntgendiffraktometria, IR-spektroszkópia). A katalizátort különböző folyadékfázisú reakciókban teszteltük: n-hexán, 1-hexén és ciklohexán oxidációja. Az autoklávban végrehajtott reakciókat a reaktánsok és a termékek gázkromatográfiás analízisével követtük.

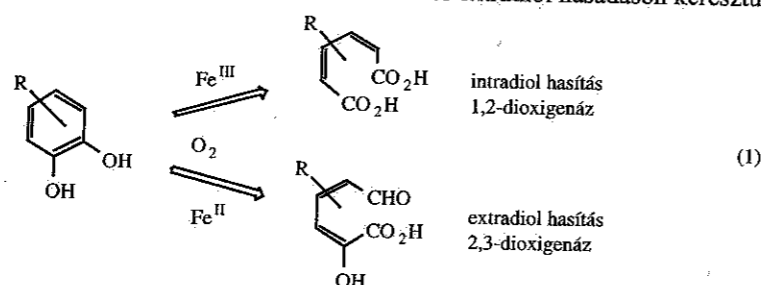
A TS-1 különösen aktív katalizátora az alkének epoxidációjának, ami lehetővé teszi az enyhébb körülmények közti oxidációt. Az alkének relatív reaktivitása a kettőskötés nukleofilitásától függ, de a szterikus tényezők is dominálhatnak, mint a ciklohexén esetében, amely jóval lassabban reagál, mint az 1-hexén. A ciklohexén ugyanis nagyobb mérete folytán nem képes bejutni a TS-1 pórusrendszerébe. Ez a diffúziógátlás irányította a figyelmet a nagyobb pórusmérettel rendelkező katalizátorokra, amelyeknél lehetővé válik, hogy diffúzió révén a nagyobb méretű molekulák is eljussanak a zeolit csatornarendszerében elhelyezkedő aktív centrumokhoz. Nagyobb pórusméretű katalizátorok a Ti- és a V-MCM-41, amelyek hatását vizsgáltuk a ciklohexán és a ciklohexén oxidációjában. A reakciókat autoklávban valósítottuk meg, illetve a ciklohexén esetében kevert üstreaktort is alkalmaztunk. Az adott reakciókban legaktívabbnak a V-MCM-41 katalizátort találtuk. A mérési eredmények és irodalmi adatok alapján megadtuk a lejátszódó reakciók valószínű mechanizmusát is.

## Redox- és nem redoxaktív fémtartalmú funkcionális catechol dioxigenáz enzimmodellek előállítása és vizsgálata

Készítette: Pap József  
VE, Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Kaizer József

Az aromás gyűrű nagy delokalizációs energiája miatt az aromás vegyületek igen stabilak, ennek ellenére léteznek olyan mikroorganizmusok, amelyek enyhé körülmények között az aromás gyűrűt lebontják. A catechol dioxigenázok vas(II)- és vas(III)tartalmú enzimek, melyek katalizálják a catechol származékok oxidatív gyűrűbontási reakcióit a megfelelő dikarbonilvegyületté. Az enzimkatalizált reakciókban a gyűrűbontás kétféle mechanizmus szerint játszódik le, nevezetesen intradiol és extradiol hasadáson keresztül (1).



Mivel a szubsztrátum inaktív a dioxigénnel szemben, érdemesnek gondoltuk megvizsgálni, hogy az enzim és ezen belül a fém miként fejt ki hatását az oxigénezési reakcióban. Ennek érdekében egyszerű redox- (Cu(II)) és nem redoxaktív fémtartalmú (Zn(II)) modellvegyületek előállítását és felhasználásával a megfelelő enzimhez hasonló reakciók kidolgozását tűztük ki.

A réz(II)- és cink(II)komplexek szintéziséhez ligandumként 3,3'-imino-bisz(N,N-dimetil-propil-amin)-t (idpaH) és 1,3-bisz(2'-piridil-imino)-izoindolint (indH), szubsztrátumként 3,5-di-*terc*-butil-pirokatechin-t (DBCatH<sub>2</sub>) használtunk fel. A következő komplexeket állítottuk elő: [M(DBCat)(idpaH)], [M(DBSQ)(ind)] (M = Cu(II), Zn(II)). A komplexek szerkezetének meghatározása elemanalízis (C, H, N) és spektroszkópiai módszerek (IR, UV-VIS) felhasználásával történt.

A komplexek előállítása és jellemzése után vizsgáltuk dioxigénnel való reakcióikat és a katalitikus aktivitásukat a megfelelő szubsztrátum oxigénezési reakciójában. A reakciók nyomonkövetése volumetrikus és spektroszkópiai (UV-VIS) módszerekkel történt. A réz- és cinkkomplexek reaktivitásának összehasonlításáról és a javasolt mechanizmusokról a dolgozatban, illetve az előadásban részletesen beszámolunk.

## Néhány szemikinsonáto-réz(I) komplex előállítása és reakciója

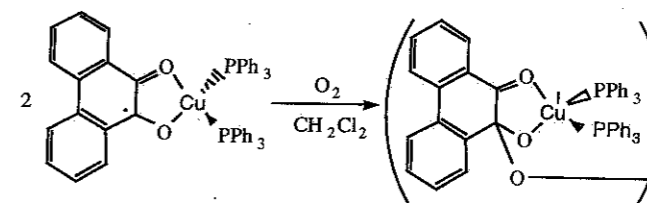
Készítette: Tapodi Beáta  
VE, Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Speier Gábor

Az élő szervezetekben az aromás vegyületek oxidatív lebontását olyan metalloenzimek katalizálják, amelyek aktív centrumukban főleg vasat és rezet tartalmaznak. Az utóbbi évtizedekben jelentős fejlődésnek indult az ún. biotánczó kémia, amely metodikailag egyszerűen előállítható szerkezeti és működési modellek segítségével próbálja felderíteni az aktív helyen, a fémion koordinációs övezetében lejátszódó folyamatokat.

A dolgozatban a dioxigenáz enzimek csoportjába tartozó pirokatechin dioxigenáz enzimben levő fém szerepének tisztázását céloztuk meg egyszerű biotánczó modellek vizsgálatán keresztül.

Feladatom a [bisz(trifenil-foszfín)-(9,10-fenantrén-szemikinsonáto)-réz(I)] komplex oxigénezési reakciójának kinetikai vizsgálata volt, abból a megfontolásból, hogy ezen reakcióban az enzimatisztikus úttól eltérően nem az aromás gyűrű hasadását, hanem egy peroxidot tartalmazó kétmagvú, kinoláto-réz(I)-komplex keletkezését tapasztaltuk. Az egyenlet a [bisz(trifenil-foszfín)-(9,10-fenantrén-szemikinsonáto)-réz(I)] komplex oxigénezési reakcióját mutatja be.



A reakciókinetikai méréseket gázvolumetrikus módszerrel, a dioxigén fogyasztását követve végeztem. A reakcióra bimolekulás sebességi egyenletet kaptam, ami arra utal, hogy a sebességmeghatározó lépés a dioxigén molekula és a 9,10-fenantrén-szemikinsonáto ligandum reakciója. A kapott eredmények alapján javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára.

Sikerült továbbá a fenantrén-szemikinsonáto komplexhez hasonló módon [bisz(trifenil-foszfín)-(1,2-nafto-szemikinsonáto)-réz(I)] komplexet is előállítanom és röntgendiffrakciós mérésre alkalmas egykristályt növesztem. Ezen komplex dioxigénnel való reakcióját is vizsgáltam, hogy kiderítsem, hogy hasonló módon megy-e végbe, mint a fenantrén-szemikinsonáto komplex esetén vagy eltérően lép reakcióba.

Folyamatban van az előállított komplexek reakciójának vizsgálata különböző gyökökkel és oxidálószerekkel (pl. TEMPO, kálium-szuperoxid, azo-bisz-izobutiro-nitril).

## Bróm reakciója oxiklór-vegyületekkel $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$

Készítette: Tóth Zsuzsanna  
 KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Fábrián István

Napjainkban egyre elterjedtebben alkalmazzák a klór-dioxidot ivó- és szennyvíztisztításra, fertőtlenítésre. Nagy bromidion tartalmú vizek esetén gondot okozhat, hogy a bromidion és az annak oxidációja során keletkező  $\text{BrO}_3^-$ -ion változatos reakciókban vehet részt a fertőtlenítőszerrel, ezért alapvető fontosságú a bróm és a klór különböző oxidációs állapotú vegyületei között lejátszódó redoxifolyamatok kinetikájának és mechanizmusának pontos ismerete.

A  $\text{Br}_2 - \text{ClO}_2^-$  reakciót Valdes-Aguilera és munkatársai részletesen tanulmányozták, és  $\text{BrClO}_2$  köztitermék képződéséről és annak közvetlen spektrofotometriás detektálásáról számoltak be (Valdes-Aguilera, O.; Boyd, D. W.; Epstein, I. R.; Kustin, K., *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 6696-6702.). A szerzők vizsgálták a reakció sztöchiometriáját, a folyamat kinetikáját kloritron felesleg mellett, felállítottak egy sebességi egyenletet és részletes mechanizmust dolgoztak ki. Eredményeik azonban több ponton is ellentmondásosak.

Jelen munkánkban a bróm - kloritron rendszert kloritron felesleg mellett vizsgáltuk stopped-flow és spektrofotometriás módszerekkel. Meghatároztuk a reakciósebesség függését a kloritron-, bróm-, bromidion- és hidrogénion-koncentrációktól. A kezdeti sebességek módszerét alkalmazva megállapítottuk, hogy a reakció iniciáló lépése brómra és kloritronra nézve egyaránt elsőrendű, ahol  $k \cong 2500 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Megfigyeltük, hogy a bromidion koncentrációjának növelése csökkenti a reakció sebességét. Azt találtuk, hogy a reakció pH-függése a klórossav savi disszociációjával értelmezhető.

A rendszer tanulmányozása során kapott stopped-flow görbék összetett kinetikát mutatnak. A vizsgált folyamat két részre bontható, egy gyors kezdeti és egy azt követő lassú szakaszra. A mérési eredmények alapján felállítottunk egy modellt, majd azt a Gear algoritmus alapján működő kinetikai programmal szimuláltuk, illetve illesztettük. A számítások során alkalmazott paraméterek részben az irodalomból származnak, részben általunk meghatározott értékek. A különböző megfontolások alapján becsült, majd számításokkal finomított egyensúlyi és sebességi állandókkal számított görbék jól egyeznek a mért görbékkel, ami arra utal, hogy az általunk felállított modell kielégítően leírja a vizsgált rendszert.

## Kisnyomású halogénlámpa reakciókinetikai modellezése

Készítette: Perger Tamás  
 ELTE, Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Turányi Tamás

A halogénlámpák fénye jobban megközelíti a napfény spektrális eloszlását, mint a hagyományos izzólámpáké. A volfrám izzószál ugyanis magasabb hőmérsékletre hevíthető halogénlámpák esetén, mert az inert töltőgáz kis mennyiségű reaktív adalékanyagot, pl. *metilbromidot* is tartalmaz. A volfrámatomok reakcióba lépnek a kis mennyiségben jelen levő halogéntartalmú vegyületekkel, nagy gőznyomású volfrám-halogenidek és -oxohalogenidek keletkeznek, így a volfrámgőzök kondenzációja, azaz a *bura feketedése nem következik be*.

Munkám célja olyan modell kifejlesztése volt, amely figyelembe veszi a lejátszódó folyamatok reakciókinetikai jellemzői mellett a részecskék diffúzióját is. Ezzel a modellel leírható a volfrám és vegyületeinek transzportja az izzólámpában, valamint az izzószál közelében lejátszódó regeneratív jelenségek is, amelyek jelentősen befolyásolják a lámpa élettartamát.

A lángok szimulációjánál használatos módszereket alkalmaztuk a halogénlámpák vizsgálatára is. A két rendszernél a hőmérséklettartomány hasonló, jellemző a nagy hőmérsékleti gradiens, és mindkét rendszer csak térben inhomogén reakció-diffúzió modellel értelmezhető. A két rendszer közti fő különbség, hogy a halogénlámpában a kémiai reakciók hőtermelése helyett az izzószál elektromos fűtése határozza meg a hőmérséklet-eloszlást.

A reakció-diffúzió rendszerek számításához szükséges termodinamikai adatbázis összeállításánál 50 anyagfajtát vettünk figyelembe, a reakciókinetikai adatbázisba pedig ezek 345 reakcióját vettük fel. A volfrámvegyületek magas hőmérsékletű reakcióiról igen kevés kísérleti kinetikai adat áll rendelkezésre, így gyakran különböző feltételezéseket és elméleti megfontolásokat alkalmaztunk a reakciósebességi együtthatók közelítésére.

A megalkotott számítógépes modell azt a stacionárius állapotot írja le, ami egy henger alakú lámpában kialakul. Figyelembe veszi a reakciósebességi együtthatóknak és a részecskék diffúziójának hőmérsékletfüggését. A folyamatokat leíró merev parciális differenciálegyenletek megoldásával kaphatjuk meg a gáz összetételét az izzószáltól való távolság függvényében. A program segítségével tanulmányozhatjuk, hogy a lámpa különböző paramétereinek megváltoztatása hogyan hat a volfrámtranszport sebességére, így következtethetünk a lámpa élettartamára is.



## Oxálsav-észter katalitikus kemilumineszcenciás reakciójának tanulmányozása

Készítette: Szaláncz Kozima  
JPTE, Szervetlen Kémia és Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Szabó Klára

A szakirodalomban évente hozzávetőlegesen ezer a kemilumineszcenciával foglalkozó közlemény, amelyek kémiai analitikai problémák megoldásáról, labor diagnosztikai módszerek kidolgozásáról, biokémiai és molekulárisbiológiai kutatásokról számolnak be.

Az egyik legrégebben ismert és vizsgált jelenség az amerikai szentjánosbogár fényét is adó luciferin-luciferáz reakció. A kemilumineszcenciás vizsgálatok (CL) jelentős részét a luminol és szubsztituált származékainak szabadgyökök által vezérelt reakciói képezik.

A „klasszikus” példák mellett számos olyan kemilumineszcenciás rendszer állítható össze, amelyeknél a kis kvantumhatásfok megfelelő szerves festék (fluorofor) alkalmazásával növelhető. A kémiai reakció során képződő gerjesztett állapotú köztitermék energiája szolgáltatja a fluorofor (F) elektrongerjesztési energiáját. A fluorofor relaxációja saját karakterisztikus fényemissziót eredményez.

Ismert, hogy  $A-O-C(\overset{\text{O}}{\parallel})_2-O-B$  csoportot tartalmazó (ahol A és B alifás, vagy aromás észter csoportot jelent és n egynél nagyobb) oxálsav-észter típusú vegyületek hidrogén-peroxiddal történő reakciója során olyan energiadús reakciótermék képződik, amely első sorban három kondenzált aromás gyűrűt tartalmazó fluoroforokkal kemilumineszcenciát hoz létre. A reakció mechanizmusa a következő főbb lépésekkel írható le:

1. észter +  $H_2O_2 \rightarrow$  reakciótermék
2. reakciótermék + F  $\rightarrow$  gerjesztett szingulett fluorofor (F\*)
3. F\*  $\rightarrow$  F + hv

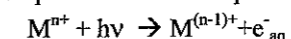
Az ilyen típusú reakciók mechanizmusa máig sem tisztázott teljesen, ezért célul tűztük ki, a bisz-(2,4,5-triklór-6-karbo-butoxi-fenil)-oxalát és hidrogén-peroxid nátrium-szalicilát által katalizált reakciójának tanulmányozását. A reakcióban fluoroforként 9,10-dibrom-antracént alkalmaztuk, és vizsgáltuk a fényemisszió intenzitásának és idejének változását a hidrogén-peroxid, a katalizátor koncentrációja, valamint a pH függvényében.

## Szervetlen komplexek fotoindukált redoxireakciói homogén és mikroheterogén rendszerekben

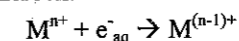
Készítette: Vörös József  
VE, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: dr. Horváth Ottó

Az  $s^2$  elektronkonfigurációval rendelkező fősoportbeli fémek ionjai vizes oldatban megfelelő ligandumfelesleg mellett kinetikailag labilis komplexeket képeznek. A Tl(I) kloro- és az Pb(II) hidroxó-komplexének gerjesztése ibolyántúli fényvel a központi fémion oxidációjához vezet. Villanófény fotolízis vizsgálatokkal kimutattam, hogy a fotoindukált folyamat első lépésében oxidált komplex és elektron képződik:



A vizontreakciót elkerült elektronok reagálnak az alapállapotú komplexekkel, mint egyedi hatékony befogókkal a rendszerben:



A redukált és oxidált fém tartalmazó részecskék szinproporcionálódási reakcióban visszaalakulnak a kiindulási vegyületté. A tranziens abszorpciós görbék elemzésével becsültem az elemi lépések (elektronbefogás, szinproporcionálódás) sebességi állandóit, továbbá meghatároztam a rövidéletű köztitermékek elnyelési szinkepeit.

A gerjesztett  $Fe(bpy)_2(CN)_2$  komplex szintén bocsát ki hidratált elektront. E folyamat vizsgálható mikroheterogén rendszerekben is. A felületaktív anyagokat tartalmazó oldatokban az oldat főtömegétől eltérő tulajdonságú mikroheterogén reakciókörnyezet valósítható meg. Így vizes oldatokban apoláris belső térrel rendelkező micellák hozhatók létre, melyekben semleges molekulák nagy lokális koncentrációval oldódnak. A vizsgálati eredmények arra utaltak, hogy ebben az esetben a fotoindukált elektronkilépést nem befolyásolja a mikrokörnyezet, mert a képződő elektron kinetikus energiája jelentősen meghaladja a micella határfelületén kialakuló potenciálkülönbséget.

Apoláris oldószerben ionos belső terű fordított micellák alakíthatók ki, melyekben kinetikailag labilis fémkomplexek állíthatók elő. Jodo-merkurát(II) komplexek esetében ibolyántúli gerjesztés hatására az elsődleges reakcióban Hg(I) és I· gyök képződik. Utóbbi a szabad I<sup>-</sup> ionokkal I<sub>2</sub><sup>-</sup> gyökianiont alkot. Összehasonlítva a homogén vizes oldatban tapasztaltakkal, ugyanolyan lokális jodidkoncentráció mellett sokkal kisebb a tetrajodo-komplex képződésére vonatkozó állandó, továbbá a dijodid képződése sokkal kisebb sebességi állandóval valósul meg. E jelenségek a micella ionos kettősrétegének hatásával értelmezhetők.

## Nitrogén-oxidok képződésének kinetikája égések során

Készítette: Ujvári Mária és Zsély István Gyula  
ELTE, Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Turányi Tamás

Égések során nagy mennyiségben keletkeznek nitrogén-oxidok, melyek olyan környezetvédelmi problémákhoz járulnak hozzá, mint a fotokémiai füstköd, a savas eső, és az üvegházhatás. Napjaink egyik jelentős kutatási iránya olyan eljárások kifejlesztése, amelyekkel csökkenteni lehet az égések során keletkező nitrogén-oxidok mennyiségét. Az ilyen fejlesztésekhez a nitrogén-oxidok magas hőmérsékletű reakcióinak pontos kémiai kinetikájának ismeretére van szükség.

Munkánk során kiválasztottunk három olyan közleményt, mely a nitrogén-oxidok keletkezésének kísérleti vizsgálatáról számol be. A kísérleti adatok (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, HCN, HNCO koncentrációja) csőreaktorban illetve tökéletesen kevert reaktorban végzett mérésekből származtak. Három, frissen kifejlesztett, nyomtatásban még meg nem jelent reakciómechanizmust teszteltünk összesen nyolc kísérleti adatsorozattal szemben. A vizsgált mechanizmusok a következők voltak: Dean-Bozzelli mechanizmus (1996), GRI mechanizmus (1995), leedszi mechanizmus (1997). A mechanizmusok jellemzően egyenként 80 anyagfajta és 400 - 500 reakciót tartalmaztak.

A mechanizmusok vizsgálatából kitűnt, hogy egyik mechanizmus sem képes tökéletesen leírni valamennyi kísérleti adatot, de a leedszi mechanizmus általában jobb közelítést adott. A leedszi mechanizmus érzékenységanalízise segítségével azonosítottuk az egyes kísérleti körülmények között legfontosabb reakciókat. Összehasonlítottuk ezen kulcsreakcióknak a három mechanizmusban alkalmazott sebességi együtthatóit egymással és az egyes elemi reakciókra vonatkozó kísérleti adatokkal. Megállapítottuk, hogy a három mechanizmus egyes reakciókra igen hasonló együtthatókat használ, míg más, ugyancsak fontos reakciók esetén az alkalmazott együtthatók jelentősen eltérőek és különösen a GRI mechanizmusban a választott együtthatók nem felelnek meg a kísérleti ismereteknek. A számításokat a Sandia Laboratories CHEMKIN-II programcsomagjával végeztük.

## A katalizátorhordozó minőségének hatása a szén-nanocső szintézisére

Készítette: Siska Andrea  
JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: dr. Hernádi Klára

A széntartalmú vegyületek katalitikus átalakítása során a katalizátor felületére rakódó koksztéreg régóta foglalkoztatta a kutatókat. Eleinte a kutatás célja ennek megelőzése volt, később a figyelem a lehetséges felhasználás felé irányult. A 90-es évek legelejétől, a fullerének felfedezése nyomán, az azokból származtatható anyagok, így a szén nanocsövek kutatása is új lendületet vett. Nagyszámú, elméleti számításokat tartalmazó dolgozat jelent meg, melyek az üreges szerkezetű, grafitos fallal rendelkező szén nanocsövek kivételes tulajdonságait prognosztizálják. A nanocsöveket jelenleg elsősorban ivkiszülésben ill. szénhidrogének plazmabontása során (a C<sub>60</sub>-szintézis melléktermékeként) állítják elő. Mindkét módszer igen magas hőmérsékletet igényel és csak viszonylag kis százalékban szolgáltat grafitos falú szén nanocsövet. Emiatt is nagy jelentőségű az a felismerés, hogy a "kokszképződés" megfelelő katalizátor jelenlétében irányítható, szabályos szerkezetű szén nanocsövek előállítására felhasználható.

Az acetilén bontása hordozós Co katalizátoron hatásos módszer grafitos falú nanocsövek előállítására. A katalitikus szintézis viszonylag enyhe körülmények között (750°C, atmoszférikus nyomás) valósítható meg, a kísérleti berendezés is igen egyszerű. Az egyes katalizátormintákat impregnálással állítottuk elő, majd előkezeltük 450°C-on. Vizsgáltuk a katalizátor minták aktivitását és a reakció szelektivitását különböző hordozók felhasználásával. A hordozó nélküli katalizátor minták nem mutattak aktivitást. A szén nanocsövek minőségét transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével jellemeztük.

A különböző hordozókat tartalmazó katalizátorok vizsgálata után azt állapítottuk meg, hogy valóban fontos szerepet játszik a hordozó mind a termék minőségében, mind a mennyiségében. A kis látszólagos sűrűségű és nagy külső felületű anyagok nemcsak rendkívüli aktivitást mutattak, hanem jó minőségű, részben szeparálódó grafitos falú szén nanocsöveket eredményeztek.

## Antimon-ón-vanádium keverénoxid katalizátorok jellemzése Diffúz Reflexiós IR és Raman spektroszkópiával

Készítette: István Krisztina  
JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Halász János

A legkülönbözőbb célokra kifejlesztett katalizátorok közül jelentőséggel bírnak azok, melyek képesek a termikus és katalikus krakkeltárásokban képződő C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> frakciót értéke-  
sebb terméké alakítani, hiszen e frakció szétválasztása bonyolult és költséges. Az utóbbi  
időkben ismertté vált, hogy az SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> keverénoxid a propén, míg az Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ke-  
verénoxid a propán ammoxidációs reakciójában aktivitást mutat, s ezért is váltak vizsgálá-  
tink tárgyává. Másrészt jónéhány vitatott publikáció jelent meg az említett katalizátorok  
aktív helyeit illetően, mely arra készítetett bennünket, hogy a Diffúz Reflexiós IR és Raman  
spektroszkópia módszereinek bevetésével próbáljunk jellemzést adni e katalizátorok felü-  
letér l.

Vizsgált mintáinkat egyrészt a tiszta oxidok mechanikai keverésével, másrészt az  
együttlecsapás módszerét alkalmazva állítottuk el. Ez utóbbi során a sósavas oldatban lévő  
kloridvegyületek (SnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub> és VCl<sub>3</sub>) megfelelő arányban történő elegyítése után a rend-  
szer pH-ját NH<sub>4</sub>OH-dal állítottuk be, s így vegyes hidroxidokat tartalmazó géleket nyer-  
tünk. Ezek szűrés, mosás és szárítás utáni hőkezelése eredményezte a vegyes oxidációs ál-  
lapotú keverénoxidokat.

A keverénoxidok különböző atomarányokkal jellemzett mintáit egy diffúz reflexiós  
üzemmódba beállított Bio-Rad Digilab Division FTS-65A 896 típusú FT-IR spektrométer-  
rel, valamint egy Ge detektorral ellátott FT-Raman spektrométerrel vizsgáltuk. A katalizá-  
torok tömbfázisbeli szerkezetének megismerése érdekében XRD vizsgálatok, az előállítás  
során esetleg megjelenő új fázisok vagy vegyületek azonosítása érdekében pedig termikus  
analitikai vizsgálatokat végeztünk.

Méréseinkkel sikerült bizonyos összetételek esetén (az előállítás módjától függetlenül),  
az eredeti szerkezet mellett egy új, amorf szerkezettel jellemezhető fázis jelenlétét megállá-  
pítanunk a katalizátor felületen. Ezek a minták azonban nem rendelkeztek kitüntetett katali-  
tikus aktivitással. Más esetekben - amikor a katalitikus tulajdonságok optimálisnak mutat-  
koztak - ki kellett zárunk új vegyület vagy fázis jelenlétét. Spektrumaink alapján egyéb  
esetekben az antimonnak a másik fém-oxid rácsába történő beépülését állapítottuk meg.

## Polimerrel stabilizált Pd-szol katalitikus sajátságainak vizsgálata

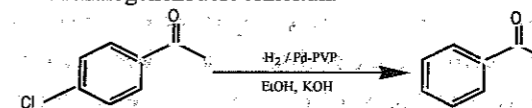
Készítette: Rajkó Gabriella  
KLTE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes

A halogént tartalmazó szerves vegyületek igen toxikusak, ezért megsemmisítésük, átalakí-  
tásuk lehetőségeit világszerte kutatják. Számos katalitikus eljárást dolgoztak ki a halogén eltá-  
volítására, pl. klórozott aromás vegyületeket lúgos etanolban hidrogéneztek, PVP / poli-(N-  
vinil-2-pirrolidon) / által stabilizált Pd katalizátor jelenlétében [1]. Tanszékünk korábbi munkái  
alapján ismert, hogy ez a katalizátor az olefinek vizes közegű redukcióját is elősegíti [2].

Célunk volt a katalizátor szelektivitásának felderítése, s a hidrodehalogénezési eljárás[1]  
továbbfejlesztése.

Megállapítottuk, hogy az oxo-csoport nem hidrogénezhető ily módon. Az  $\alpha$ ,  $\beta$  telítetlen  
ketovegyületekben csak az olefin kötés redukálódik; pl. a fahéjaldehidből kizárólag hidrofahéj-  
aldehid képződik. Az aceto- ill. a propiofenon klórozott származékainál pedig, az előbbiekkal  
összhangban csak a hidrodehalogéneződést észleltük.



Ez utóbbi folyamatot oly módon is vizsgáltuk, hogy a katalizátort un. szol-gél eljárással  
heterogénizáltuk[3]. Az "üvegbe zárás" nem szünteti meg a katalitikus aktivitást, sőt a reakció  
befejezte után szűréssel elválasztott szilárd anyag többször is felhasználható.

Ráműtünk arra is, hogy a reakció nemcsak az irodalomban ismertetett módon, hanem úgy  
is megvalósítható, hogy a fokozottan tűzveszélyes H<sub>2</sub> helyett ammónium-formiátot használunk,  
így a lúg hozzáadása is elkerülhető. A reakció optimalizálását főként p-Cl-acetofenonnal végeztük.

Megállapítottuk, hogy c (HCOONH<sub>4</sub>) = 0.1 - 0.8M tartományban a konverzió nő a formiát, a  
c(Pd) = 1\*10<sup>-4</sup> - 7.5\*10<sup>-4</sup> M tartományban pedig a Pd koncentrációval. Kimutattuk, a halogén ill. a  
ketocsoport egymáshoz viszonyított helyzete befolyásolja a reakció lefolyását, így pl. a p-Cl-  
acetofenon reaktívabb, mint az orto-származék.

Az ammónium-formiát alkalmazásának további előnye: segítségével megvalósítható a vi-  
zes-szerves kétfázisú hidrodehalogénezés. Ilyen rendszerekben H<sub>2</sub> gázzal egyáltalán nem ta-  
pasztaltunk változást, míg a formiáttal közel 20 %-os konverziót értünk el. Ezt az értéket mik-  
rohullámú aktiválással nagymértékben sikerült javítani.

Kimutattuk, az üvegbe zárt katalizátor kétfázisú hidrogén-átviteli reakcióban is jól használ-  
ható. A heterogénizált Pd-szol kiszűrhető, a formiátot tartalmazó vizes oldat pedig könnyen el-  
választható a vele nem elegyedő szerves fázistól, így az átalakított szerves anyag könnyen ki-  
nyerhető ill. a katalizátor és a H-forrás ismét felhasználható.

1. Y. Zhang, S.Liao, Y. Xu, Tetr.Lett. Vol. 35, No. 26, 4599-4602, 1994
2. L.Nádasdi, I. Horváth, L. Vigh, S. Benkő, F. Joó, React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 59, No. 2, 227-  
233 (1996)
3. H. Sertchoch, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, Á. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik, J.  
Mol.Catal., 108.(1996) 153-160

## Alkálimentes homogén oldatokból előállított titán-szilikalitok alkalmazása szelektív oxidációs reakciókban

Készítette: Éll Alida  
JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezetők: dr. Halász János és dr. Fejes Pál

Az elmúlt évtizedekben a zeolitokkal kapcsolatban folytatott kutatómunka eredményeként ezek a meghatározott pórusmérettel rendelkező kristályos alumínium-szilikátok egyre jelentősebb szerephez jutnak a szintetikus szerves kémiában elsősorban speciális katalitikus aktivitásuknak és alakszelektív hatásuknak köszönhetően. Ezek a tulajdonságok zeolitok módosításával kedvezően befolyásolhatók.

A különböző módosító anyagok (atomok, ionok, klaszterek) egyrészt a rácsalkotó atomok izomorf helyettesítésével építhetők be a katalizátor szerkezetébe, másrészt ezek a módosítók jelen lehetnek ionszerepozíciókban vagy megkötődhetnek a külső felületen is. A módosító anyagoknak az elektronszerkezetükből eredően jelentős lehet a szerepe a katalitikus aktivitás és az adszorpció szempontjából, méretük és töltésük pedig a katalizátor szerkezetének stabilitását befolyásolja.

Munkám első részében a titánnal módosított ZSM-5 (TS-1) és ZSM-11 (TS-2) szintézisét végeztem el alkálimentes homogén oldatból kiindulva, majd az előállított mintákat a rendelkezésre álló fizikai-kémiai módszerekkel jellemeztük (SEM, röntgendiffrakció, FTIR, derivatográfia, röntgen-fluoreszcensanalízis). Ezek a vizsgálatok bizonyították, hogy valóban a tervezett zeolitmintákat állítottuk el.

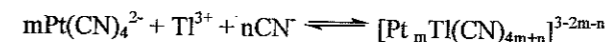
A katalizátormintákat ezt követően a fenol és a klór-benzol hidrogén-peroxiddal lejátszó folyadékfázisú oxidációjában teszteltük. Az autoklávban és a kevert üstreaktorban végrehajtott reakciókat a reaktánsok és a termékek gázkromatográfiás analízisével követtük és kidolgoztuk az alkalmas analitikai módszereket. Tanulmányoztuk a hőmérséklet, a szubsztrát/oxidálószer és az oldószer hatását. Szelektív oxidációs termékeként hidroxilezett származékokat kaptunk, de minden esetben keletkezett CO<sub>2</sub> is az oxidálószer mennyiségétől és a hőmérséklettől függően. Megállapítottuk hogy mindkét szubsztrát esetén a dioxán bizonyult a legjobb oldószernek, a fenol esetén az 1:3-as, a klór-benzol esetén az 1:5-ös szubsztrát: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arány esetén tapasztaltuk a maximális konverziót a szubsztrátokra és a legnagyobb hozamot a szelektív oxidációs termékekre vonatkozóan.

## Platina-tallium fém-fém kötés képződésének kinetikai vizsgálata

Készítette: Nagy Péter  
KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Tóth Imre

Néhány évvel ezelőtt Pt<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> és Tl<sup>III</sup>(CN)<sub>x</sub><sup>(3-x)-</sup> komplexek reakciójával egy új fém-fém kötést tartalmazó vegyületcsaládot állítottak elő. A komplexek valódi reverzibilis egyensúlyi reakciókban képződnek, ami újnak számít a fémklaszterek kémiájában.



A különböző Tl<sup>III</sup>(CN)<sub>x</sub><sup>(3-x)-</sup> komplexekből Pt<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> hatására négyféle kétmagvú komplex (m=1; n=1-4; I-IV) keletkezik és egy hárommagvú komplex (m=2, n=2; V) is létrejöhet. Mindegyik komplex tartalmaz egy (ill. két) – Pt(CN)<sub>5</sub> egységet, és a platina- és a tallium-atomok között kialakuló kötés "csupasz", azaz nincs hídligandum a két fémcentrum között. Az (I-V) komplexek köztiterméknek tekinthetők a Pt<sup>IV</sup> és Tl<sup>I</sup> végtermékekhez képest, amelyek sötétben és szobahőmérsékleten nem képződnek, de fény illetve melegítés hatására irreverzibilis redoxi reakció megy végbe, pl.: (CN)<sub>5</sub>PtTl(CN)<sup>-</sup> → Pt(CN)<sub>6</sub><sup>2-</sup> + Tl<sup>+</sup>.

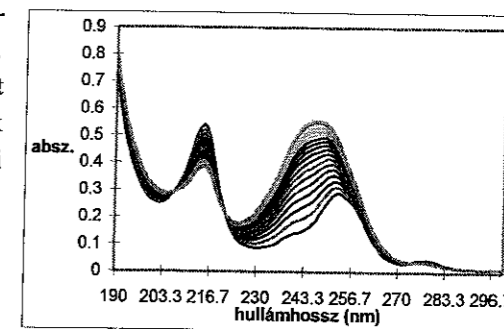
A klaszterek képződése során a síknégyszetes szerkezetű Pt<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> komplexből oktaédres szerkezetű komplex keletkezik, a platina koordinációs száma 6-ra, oxidációs száma pedig +3-ra változik. Ehhez két alapvető változásnak kell bekövetkeznie: (1) egy 1-elektronos redoxi reakció során a platina és a tallium közt kialakul a fém-fém kötés, (2) axiálisan még egy CN<sup>-</sup> ligandum koordinálódik a platina centrumhoz. Ennek az összetett reakciónak a kinetikai egyenletét és mechanizmusát vizsgáljuk.

Az egyensúlyi rendszerben pH ≥ 5 -nél csak (CN)<sub>5</sub>PtTl(CN)<sub>3</sub><sup>3-</sup> keletkezik, így ezen komplex (IV) képződését tanulmányoztam. A reakciót a pH > 5 tartományban spektrofotometrián követtem. A Pt<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-nek és a klaszternek eltérő, jól mérhető elnyelése van a 200–280 nm közötti tartományban. Tipikus spektrális változásokat mutat az ábra.

A "nagy feleslegben alkalmazott reaktánsok" módszerével meghatároztuk a rendűségeket, a képződés sebességi egyenletét:

$$d[\text{IV}]/dt = k \cdot [\text{Tl}(\text{CN})_4^-] \cdot [\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}] \cdot [\text{CN}^-]$$

Mechanizmus javaslatot teszünk ennek értelmezésére.



## Adenozin-származékok di-n-butilón(IV) komplexeinek előállítás és Mössbauer spektroszkópiás vizsgálata

Készítette: *Matics Viktor*  
*JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Témavezetők: Dr. Nagy László és Barátné Jankovics Hajnalka

Az ónorganikus vegyületek biológiai aktivitása - többek között antitumor hatása - viszonylag jól ismert. A hatásmechanizmus megismerése érdekében, az adenozin és rokonvegyületei ónorganikus komplexeit állítottuk elő különböző módszerekkel szilárd állapotban.

A vegyületekben a központi atom koordinációs helyeinek a meghatározása FTIR módszerrel történt. Megállapítottuk, hogy az ónorganikus kation a ligandum deprotonált foszfát-csoportjával, míg a  $Bu_2SnO$  a ligandum szénhidrát részével, víz kilépése közben reagál. A központi atom lokális környezetében kialakult geometriát a Mössbauer spektrumok ún. PQS (Partial Quadrupole Splitting) elméleten alapuló feldolgozásával határoztuk meg. A vegyületek polimer szerkezetűek. Bennük az ón környezetében tetraédes, trigonális bipiramis és oktaédes szerkezet alakul ki.

### A vizsgált komplexek kísérleti $^{119}Sn$ Mössbauer paraméterei

No.	komplex	IS <sub>1</sub>	QS <sub>1</sub>	IS <sub>2</sub>	QS <sub>2</sub>	Γ <sub>1</sub>	Γ <sub>2</sub>
1a.	AMP+ $Bu_2SnO$	1.23	3.06	---	---	1.01	---
1b.	AMP+ $Bu_2SnCl_2$	1.32	3.39	---	---	0.93	---
1c.	AMP+kettős	1.26	3.31	---	---	0.99	---
2a.	ATP+ $Bu_2SnO$	1.28	3.27	---	---	0.91	---
2b2.	ATP+ $Bu_2SnCl_2$	1.20	2.95	1.50	3.27	0.95	0.87
3a.	NADP+ $Bu_2SnO$	1.74	3.93	1.19	3.44	0.71	0.86
3c.	NADP+kettős	1.45	3.32	---	---	0.96	---
6.	Piridoxál+ $Bu_2SnO$	1.29	3.31	---	---	1.03	---
10.	Adenozin+ $Bu_2O$	1.28	2.93	1.06	2.35	1.05	0.75
23.	AdNO+ $Bu_2SnO$	1.14	2.21	1.32	3.17	0.85	0.98
24.	1MeAd+ $Bu_2SnO$	1.10	2.66	1.46	3.37	1.2	0.81

ahol: IS (mm/s) izomer eltolódás, QS (mm/s) kvadrupólus felhasadás, Γ (mm/s) vonalszélesség, 1MeAd = 1-metil-adenozin, AdNO = adenozin-N-oxid, AMP = adenozin-monofoszfát, ATP = adenozin-trifoszfát, NADP = nikotinamid-difoszfát.

## Erős másodlagos kölcsönhatások vizsgálata a IV. és a VI. főcsoport elemei között

Készítette: *Bunkóczi Gábor, Debreczeni Judit*  
*ELTE, Elméleti Kémiai Tanszék*

Témavezetők: Dr. Böcskei Zsolt, Dr. Pongor Gábor

Az ELTE TTK Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén hosszabb ideje foglalkoznak szerves szilícium vegyületek szerkezetvizsgálatával. Számos ilyen vegyület kristályszerkezetét határozták meg az elmúlt években. A szilil-karbamátok szerkezetvizsgálata során kitértünk, hogy a karbonil oxigén és a szilícium atom közötti távolság az összes ilyen vegyületben jóval rövidebb a van der Waals sugarak összegénél. Ilyen módon az a feltételezés alakult ki, hogy a Si és O atomok közötti rövid távolság ezen atomok közötti gyenge, vonzó másodlagos kölcsönhatás következménye. Dolgozatunkban megkíséreljük körüljárni és általánosítani ezt az állítást részben a Cambridge-i Kristallográfiai Adatbankban való kereséssel részben pedig új, e kölcsönhatás vizsgálata céljából szintetizált vegyületek röntgen-diffrakciós szerkezetanalízisével.

Az adatbázis-keresést a szilil-karbamátok körén kezdtük és azt fokozatosan tágtítottuk.

Ennek során kiderült, hogy a Si...O másodlagos kölcsönhatás, amely főleg 1,4 helyzetű atomok között jöhet létre, nemcsak szilil-karbamátokban vagy szénsavszármazékokban található meg. A kölcsönhatás preferáltan intramolekulárisan jelenik meg, de intermolekulárisan is előfordul, azonban csak akkor, ha a Si atom nem gátolt a kölcsönhatásban a szubsztituensei által. Ez azt jelenti, hogy utóbbi formáját főleg  $-SiH_3$  tartalmú vegyületekben sikerült kimutatni. Kiderült az is, hogy a Si...O kölcsönhatás mellett Si...S kölcsönhatásokra is találhatók példák. Kimutatható továbbá, hogy a IV. oszlopban lefelé haladva is nő az ilyen jellegű kölcsönhatások erőssége egészen odáig, hogy az Sn...O kölcsönhatások már lineáris polimer jellegű vegyületek kialakulásához is vezethetnek.



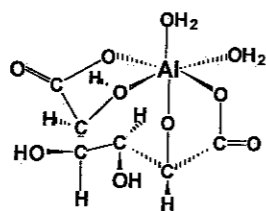
## Polihidroxialkil-karbonsavak alumínium(III)komplexeinek előállítása, FTIR és Raman spektroszkópiás vizsgálata

Készítette: Lakatos Anita  
JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

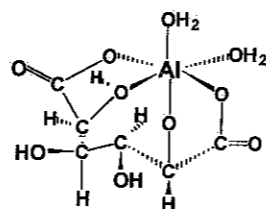
Témavezetők: Szorcik Attila és Dr. Nagy László

11 polihidroxiakarsav 25 alumínium(III)komplexét állítottuk elő 1:1 ligandum:fém aránynál és különböző pH-értékeken. A komplexek összetételét ICP módszerrel határoztuk meg. A vegyületek szerkezetének feltárására FTIR és Raman spektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk. Úgy találtuk, hogy a ligandumok cézium(I) sóiban ionos kötés alakul ki a kation és a karboxilátcsoport között. Megállapítottuk, hogy a ligandumok elsősorban az egy és kétfogú karboxilátcsoporton keresztül koordinálnak az alumínium(III)ionhoz. A pH növelésével a karboxilátcsoporthoz képest  $\alpha$ -helyzetű hidroxilcsoport is vesz részt a kelát-komplex képzésében.

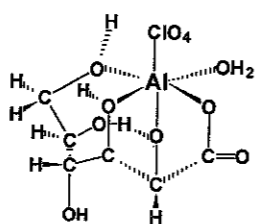
Néhány komplex általunk javasolt szerkezete



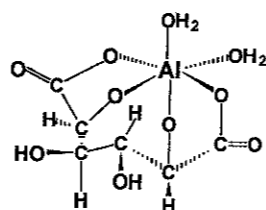
Al(III)-galaktársav komplexe pH=7.0



Al(III)-galaktársav komplexe pH=7.0



Al(III)-glükonsav komplexe pH=7.0



Al(III)-galaktársav komplex szerkezete,  
pH=11.0  
(A komplex negatív töltésű, ellenionként káliumiont tartalmaz)

## Flavonoidok fémkomplexeinek előállítása és szerkezet-meghatározása

Készítette: Nagy János  
JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: Szorcik Attila és Dr. Nagy László

A szénhidrátok és származékaik vázanyagok, energiahordozók, a flavonoidok, a nukleinsavak stb. alkotórészei. Az élő szervezetekben különböző fémionok szintén előfordulnak, így kézenfekvőnek látszik hogy a két anyag között kölcsönhatás van.

A diákköri dolgozatomban célja, a rutin, és ennek aglükon része, a quercetin ligandumoknak a di-n-butilón(IV)<sup>2+</sup>, difenilón(IV)<sup>2+</sup>, alumínium(III), cink(II) stb. kationokkal különböző ligandum:fémion arányú komplexeinek az előállítása és szerkezetük tanulmányozása volt különböző (FTIR, Raman, UV-Vis, Mössbauer stb.) spektroszkópiás módszerrel.

A quercetin ill. a rutin összesen tíz, Bu<sub>2</sub>SnO-dal valamint Ph<sub>2</sub>SnO-val képzett különböző ligandum:fém molarányú komplexét állítottuk elő. Gravimetriás módszerrel meghatároztuk a komplexek egy SnO<sub>2</sub>-re vonatkozó molekulatömegét.

Az előállított komplexről, ill. a kiindulási vegyületekről FTIR és Mössbauer spektrumokat készítettünk. Az FTIR sávokat azonosítottuk. A dolgozatban a fő hangsúlyt a di-n-butilón(IV)-oxid-rutin 1:1, 1:2, 1:3 molarányú komplexének szerkezet-meghatározása kapott.

A spektrumokról levont következtetések a következők:

A karbonil vázrezgések 1690-1610 cm<sup>-1</sup> illetve 1630-1610 cm<sup>-1</sup> között jelennek meg.

A spektrum az alkilcsoportok jelenlétét is jól mutatja. A di-n-butilón(IV) rész karakterisztikus frekvenciái 3000-2700 cm<sup>-1</sup> között közepes intenzitású jelet adnak.

A rutin-Bu<sub>2</sub>SnO = 1:1 komplexben a 3'-OH és 4'-OH csoportok sávjai eltűnnek, jelezve, hogy ezen a két szénatomon levő fenolos hidroxilcsoportok koordinálnak. Mivel az 1:3 ill. 1:2 komplexről készült spektrum nem tér el jelentősen egymástól, ezért elmondhatjuk, hogy az 1:3 összetételű komplex esetében a harmadik Bu<sub>2</sub>SnO már biztosan a ligandum szénhidrát részébe koordinálódik.

Egyéb fémionokkal (Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) is előállítottunk komplexeket, és elvégeztük FT-IR és UV-Vis vizsgálatait.

A keletkezett komplexek térbeli viszonyai, ill. az ón(IV) központi atom körül kialakult geometria pontos feltárására Mössbauer spektroszkópiás méréseket végeztünk. A spektrumok feldolgozása az un. PQS (Partial Quadrupole Splitting) elmélet segítségével történt.

## Néhány $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CN})_4]^{2-}$ komplex fotofizikai és fotokémiai sajátosságai

Készítette: Kovács Margit  
VE, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Horváth Attila

A ruténium(II) diimin ligandumokkal alkotott komplexei, kedvező fotofizikai és fotokémiai tulajdonságaik miatt, számos szervetlen fotokémiai rendszer hatékony fényérzékenyítői. Ezen vegyületek közül a mono-diimin-tetraciano komplexek előállításával és vizsgálatával foglalkoztam TDK munkám során. A Ru(II)-komplexek jellemző sajátossága, hogy a fényelnyelést követően képződő szingulett, gerjesztett, töltésátviteli állapot ( $^1\text{MLCT}$ ) közel egységnyi kvantumhatásfokkal alakul át kisebb energiájú foszforeszkáló, triplett állapotba, amely elektron leadásra és felvételre egyaránt hajlamos. A központi fémionhoz kapcsolódó kelátligandum megváltoztatásával a komplex fotofizikai folyamatainak és fotokémiai reakcióinak sebességében változás idézhető elő. Ezen túlmenően a komplex sajátosságainak "finomabb" szabályozása elvileg oldószer hatás révén, továbbá ionpárokat vagy többmagvú komplexeket képző kationok adagolásával is lehetséges.

Kísérleteim során előállítottam néhány  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CN})_4]^{2-}$  összetételű komplexet (L=2,2'-bipiridil, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridil, 4,4'-dikarboxil-2,2'-bipiridil, 1,10-fenantrolin). Felvettem a komplexek elnyelési, gerjesztési és kisugárzási színeképét. Lézervillanófény-fotolízis vizsgálatok eredményeként meghatároztam a foszforeszkáló komplexek élettartamát, továbbá metil-viologénnel ( $\text{MV}^{2+}=1,1'$ -dimetil-4,4'-bipiridinium) és etil-viologénnel ( $\text{EV}^{2+}=1,1'$ -diethyl-4,4'-bipiridinium) lejátszódó oxidatív kioltási reakcióik sebességi együtthatóit.

További kísérletekben megvizsgáltam a  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$  komplex cianid ligandumai és az oldószer molekulák között fellépő donor-akceptor kölcsönhatást az elnyelési színekép alapján. Ugyanezen modell vegyülettel kísérleteket végeztem réz(I)-halogenideket is tartalmazó rendszerben a  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4\text{CuX}]^{2-}$  többmagvú komplex képződési állandójának meghatározása céljából. A ruténium(II) komplexek és  $d^{10}$  elektronkonfigurációjú átmenetifém ionok közötti kölcsönhatás tanulmányozása során Ag(I) ionokat is használtam, és megállapítottam, hogy az ezüst(I) ionnal lejátszódó ionpár-, illetve komplexképződés a foszforeszcencia kvantumhasznosítási tényező jelentős növekedéséhez vezet.

## Hidroxikarbonsavak fémkomplexeinek előállítása és vizsgálata

Készítette: Bikádi Zsolt  
JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: dr. Labádi Imre

A hidroxil csoportok komplexképző tulajdonságainak tanulmányozása során vizsgáltuk a hidroxikarbonsavak fémkomplexeinek előállíthatóságát ill. azok összetételét, szerkezetét. Modellvegyületként elsőként a legegyszerűbb hidroxikarbonsavakat - a glikolsavat ( $\alpha$ -hidroxiecetsav), a tejsavat ( $\alpha$ -hidroxipropionsav), az  $\alpha$ -hidroxivajsavat és az  $\alpha$ -hidroxizovajsavat -, a fémionok közül a cink és a kobalt ionokat választottuk

Az összes lehetséges összetételű komplex előállítása érdekében a fenti hidroxikarbonsavakat és fémszulfátokat ill. fémhidroxidokat különböző mol-arányokban alkalmazva szilárd komplexeket állítottunk elő. Két különböző előállítási eljárást alkalmaztunk. A fémszulfátokból kiindulva vízes oldatokat készítettünk, s az oldatokból hűtéssel, oldószeres kezeléssel állítottunk elő szilárd anyagokat. A másik módszer során fémhidroxidokat és a hidroxikarbonsavakat szerves oldószerekben refluxáltuk (szénteteraklorid és tetraklóretán) és hűtéssel állítottunk elő a szilárd anyagokat.

A szilárd anyagok összetételének megállapítására meghatároztuk a komplexek fémion tartalmát és savtartalmát komplexometriás ill. potencio-metriás módszerekkel.

Felvettük a komplexek IR spektrumait, mind a közép, mind a távoli IR tartományban.

## Triszubsztituált amino- és hidroxipropánok fémkomplexeinek előállítása és vizsgálata

Készítette: Meretei Edit

JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: dr. Labádi Imre

Az élőszervezetekben lejátszódó folyamatokban szerepet játszó fémkomplexekben a ligandumok több, s rendszerint eltérő szubsztituenssel rendelkeznek, s vesznek részt a komplexképződésben. A kialakuló komplex szerkezetét, tulajdonságait nagymértékben befolyásolja a koordinálódó atomok ill. csoportok egymáshoz viszonyított távolsága, geometriai elrendeződése is.

A szubsztituensek molekulán belüli elhelyezkedésének a komplexképződésre gyakorolt hatásának tanulmányozásához vizsgáltuk a propán triszubsztituált amino- és hidroxiszármazékainak komplexképződési folyamatait a leg-ismertebb komplexképző fémionokkal.

Vizsgáltuk a 1,2,3-trihidroxipropán(glicerin), az 1,3 diamino-2-propanol, az 1,2-diaminopropilalkohol, az 1,3 diamino-2 metil, 2-propanol, az 1,3 dihidroxil, 2-aminopropán, 3-amino, 1,2-propándiol komplexképző tulajdonságait vas(II), kobalt(II), nikkel(II), réz(II) és cink(II) ionokkal szemben.

A fenti ligandumokat és kristályvíz tartalmú fémszulfátokat különböző ligandum: fém:arány mellett bemérve vízes oldatokat készítettünk, s az oldatokból kikristályosítottuk a szilárd komplexeket. A komplexek fémion tartalmát komplexometriásan határoztuk meg.

Felvettük a komplexek közép és távoli IR spektrumait.

## Komplexképződés vizsgálata eurórium(III)ion és különböző festékek között

Készítette: Lajtos Nelli

JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: dr. Labádi Imre

A lantanoidafémek fémkomplexei gyakran különleges fotofizikai, fotokémiai - elsősorban lumineszcenciás - tulajdonságokkal rendelkeznek. E tulajdonságukon alapul pl. az eurórium(III)ion alkalmazása is bizonyos orvosi diagnosztikai jelzőmolekulákban. Az újabb és a kívánalmaknak megfelelő jelzőmolekulák kialakítása érdekében számos meghatározott, előre megtervezett szerkezetű molekulákat (szupramolekulák) állítottak elő és tesztelték a fotofizikai, fotokémiai tulajdonságait eurórium ionok jelenlétében.

A komplexek alkalmazhatóságához azonban szükség van a jelzőmolekula és a fémion között komplexképződés teljes ismeretére, amelyhez gyakran olyan módszerekre van szükség, amelyek kevés anyagot igényelnek.

A szupramolekulák és eurórium(III)ion közötti kialakuló komplexek stabilitásának meghatározására a ligandum kiszorítási módszert választottuk. Vizsgálataink során először teszteltünk egy sor festékmolekulát annak megállapítására, hogy képez-e, s ha igen milyen pH tartományban komplexet eurórium(III)ionnal. Ezen kísérletek alapján kiválasztottuk az arzenazo III, a xilénolnarancs és a metilénkék festékeket, amelyek a vizsgálni kívánt pH=6-8 tartományban mutattak komplexképződést az eurórium(III)ionnal.

Spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk a komplexképződést az eurórium(III)ion és az arzenazo III, a xilénolnarancs és a metilénkék között. A komplexek összetételének meghatározására a Jobb módszert alkalmaztuk.

**Az N-metil-N'-(2-ylmetil-piridin)-etiléndiamin réz(II)- és cink(II)ionokkal képzett komplexei, valamint a komplexek hidrolitikus hatása aktivált foszfát észterre**

Készítette: Rác Bulcsú  
JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: dr. Gajda Tamás és Jancsó Attila

Az élő szervezetben lejátszódó kémiai folyamatok jelentős részét metalloenzimek katalizálják. Ezek aktív centrumában gyakorta koordinálódnak nitrogén tartalmú donorcsoportok cink(II)- vagy réz(II)ionokhoz. Ezen csoportok, különösen imidazol gyűrű(k) jelenléte esetén gyakorta figyelhető meg hidrolitikus aktivitás. Munkánk célja az volt, hogy az ilyen típusú enzimek aktív centrumát szerkezetileg és funkcionálisan jól modellező ligandumokat állítsunk elő. A ligandumok cink(II) és réz(II)ionokkal való kölcsönhatásának valamint a képződő komplexek szerkezetének vizsgálata után a komplexek különböző szubsztrátumokra (elsősorban aktivált észterekre) gyakorolt hidrolitikus hatását kívántuk tanulmányozni.

Dolgozatom egy ilyen modellvegyülettel, az N-metil-N'-(2-ylmetil-piridin)-etiléndiaminnal (PYRDIAM) foglalkozik. A ligandumot piridin-2-aldehid és N-metil-etiléndiamin reakciója során keletkező Schiff-bázis redukciójával nyertük. A PYRDIAM-ot és cink(II)- illetve réz(II)ionokat tartalmazó rendszerekben oldategyensúlyi vizsgálatokat végeztünk. A pH-metriás mérések során a ligandum-fém aránytól függően különböző protonáltságú mono- és bisz-komplexek képződését tapasztaltuk. Ezek stabilitási állandóit a PSEQUAD számítógépes program segítségével határoztuk meg. A széles pH-tartományban domináns ML komplexek bázicitással korrigált stabilitási állandóinak viszonylag nagy értékei a PYRDIAM kiemelkedő komplexképző képességét tükrözik. A réz(II)ionokat tartalmazó rendszerek spektroszkópiás vizsgálatai (a *d-d* átmenethez rendelhető elnyelési maximum hullámhossza (~635 nm) valamint az ESR paraméterek) alátámasztották a három nitrogén tartalmú donorcsoport koordinációját. Az egyensúlyi és spektroszkópiás mérések az ML komplex további deprotonálódását ( $pK=8,88$ ) mutatják, amely  $MLH_1$  összetételű vegyes-hidroxo komplex kialakulásához vezet. A réz(II)ionokhoz ekvatoriális helyzetben kapcsolódó vízmolekula deprotonálódása a *d-d* átmeneti sáv kisebb hullámhosszak felé történő eltolódásában is megmutatkozik. A cink(II)ionokat tartalmazó rendszerekben ligandum felesleg jelenlétében a második ligandum belépése a koordinációs szférába jóval kedvezményezettebb, mint réz(II)ionok esetében, amely a cink(II)ion axiális pozícióinak könnyebb betölthetőségével magyarázható. Ugyanakkor az ML illetve  $ML_2$  összetételű komplexek kialakulását követő folyamatok ebben az esetben csapadék képződéséhez vezetnek.

A PYRDIAM-réz(II) rendszerben képződő  $MLH_1$  komplex aktivált észter kötésre gyakorolt hidrolitikus aktivitásának vizsgálata azt mutatta, hogy rendszerünk megfelelő funkcionális modellnek tekinthető.

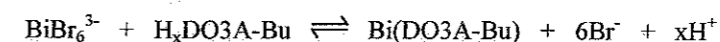
**A  $Bi^{3+}$ -10-[2,3-dihidroxi-(1-hidroximetil)-propil]-1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,4,7-triacetát komplex egyensúlyi tulajdonságai**

Készítette: Baranyai Zsolt  
KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Brücher Ernő és Dr. Király Róbert

A röntgendiagnosztikában az érrendszeri vizsgálatok eredményesebbé tételére tervezik  $Bi(III)$ -komplexek kontrasztanyagként történő használatát. A vérplazmába injektált komplexnek nagy termodinamikai és kinetikai stabilitással kell rendelkeznie. Ilyen  $Bi(III)$ -komplexek az aminopolikarbonsavakkal képződnek és ez várhatóan igaz a makrociklusos, 3 acetát és 3 alkoholos hidroxil csoportot tartalmazó 10[2,3-dihidroxi-(1-hidroximetil)-propil]-1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,4,7-triacetsav( $H_3DO_3A-Bu$ ) esetében.

Munkám során meghatároztam a  $Bi(DO_3A-Bu)$  komplex stabilitási állandóját. A komplex rendkívül nagy stabilitása miatt az alábbi kompetíciós reakció egyensúlyát vizsgáltam:



Az alkalmazott feltételek mellett ( $2 < pH < 3$ ,  $1,0M NaBr$ ,  $25^\circ C$ ) csak  $BiBr_6^{3-}$  és  $Bi(DO_3A-Bu)$  komplexek vannak jelen és a kompetíció a  $Bi(DO_3A-Bu)$  viszonylag kis lát-szólagos stabilitási állandója miatt lehetséges. Az egyensúly 3-4 hét alatt állt be és az egyensúlyi vizsgálatokat spektrofotometriás módszerrel végeztük. A  $BiBr_6^{3-}$  elnyelési sávja (maximuma  $372nm$ -nél van) jól elkülönül és a  $Bi(DO_3A-Bu)$  képződés miatti csökkenő intenzitását  $10$  hullámhosszon mértük  $3$  különböző  $Bi^{3+}$ -L aránynál és  $6$  eltérő pH-nál. Az egyensúlyi állandó számításához megállapítottuk a  $BiBr_6^{3-}$  és  $Bi(DO_3A-Bu)$  moláris abszorbanciáját és a ligandum protonálódási állandóit (utóbbiakat pH potenciometriás módszerrel). A számításokat a PSEQUAD programmal végeztük. A  $Bi(DO_3A-Bu)$  stabilitási állandója:

$$K = \frac{[Bi - DO_3A - Bu]}{[Bi^{3+}][DO_3A - Bu^{3-}]} \quad \log K = 28,2(0,045)..$$

pH-potenciometriás módszerrel igazoltuk, hogy a  $Bi(DO_3A-Bu)$  komplexben kötött  $Bi^{3+}$  nem lép kölcsönhatásba a kén donoratomot tartalmazó ciszteinnel. Ugyanakkor a  $Bi(DO_3A-Bu)$  koordinált alkoholos hidroxil csoportja  $pH > 6$  esetében disszociál, a disszociációs állandó  $-\log K_d = 7.53$ , ezért fiziológiás pH-nál a komplex közelítőleg 50-50%-ban  $Bi(DO_3A-Bu)$  és  $Bi(DO_3A-Bu)^-$  formában van jelen.

## Gadolinium(III) - poliaza - polikarboxilát komplexek hatása a vízprotonok relaxációsebességére

Készítette: Jászberényi Zoltán  
KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Brücher Ernő

Az orvosi diagnosztikában elterjedten használt mágneses rezonanciás képalkotás során, az egészséges és nem egészséges szövetekben lévő protonok kissé eltérő relaxációsebességét állapítják meg. Az eltérés növelésére gyakran alkalmaznak relaxáció-sebesség növelő anyagokat, kontrasztanyagokat. Ezek a kontrasztanyagok főleg Gd(III)-komp-lexek, melyek belső koordinációs szférájában egy vízmolekula van. A vízmolekula protonjai a  $Gd^{3+}$ -ion hatására relaxációt szenvednek, a relaxációs hatás a vízmolekula gyors kicserélődésével vívdik át a környező víztömegre. A gadoliniumkomplexek relaxációs hatásának növelése gyakorlati szempontból fontos, ami a cserében résztvevő protonok számának a növelésével is lehetséges.

A TDK munkám során az alábbi ligandumok Gd(III)-komplexeinek amid -NH és alkoholos -OH protonjainak a relaxivitáshoz való hozzájárulását vizsgáltam: Dietilén-triamin-N,N,N',N'',N'''-pentaecetsav [ $H_5(DTPA)$ ] ennek szimmetrikus és aszimmetrikus mono-amidjai [ $H_4(DTPA-SMA)$ ,  $H_4(DTPA-AMA)$ ] és biszamidja [ $H_3(DTPA-BMA)$ ], 1,4,7,10-tetraazaciklodekán-1,4,7,10-tetra(metilénfoszfonsav-monobutilészter) [ $H_4(DOTP-MB)$ ], [2,3-dihidroxi-(1-hidroximetil)-propil]-1,4,7,10-tetraazaciklodekán-1,4,7-triecetsav [ $H_3DO3A-Bu$ ], és az 1,4,7,10-tetraazaciklodekán-1,4,7-triecetsav(dipeptid) [ $H_3DO3A-DP$ ]

A méréseink során a protonok longitudinális ( $T_1$ ) relaxációs idejét az ún. mágneszettség inverzió módszerével határoztuk meg 25°C-on egy MS-4 9 MHz-es NMR berendezéssel.

A kísérletek során kapott eredmények alapján a relaxitás értékek 3-11 pH tartományban gyakorlatilag állandók, ettől kisebb és nagyobb pH-értékeknel tapasztaltunk relaxitás növekedést és csökkenést. A kisebb pH-k felé bekövetkező relaxitás növekedés a protonált komplexek képződésével, részben a vízprotonok gyorsabb cseréjével magyarázható. A nagyobb pH-értékeknel bekövetkező csökkenés valószínűleg a komplexek hidrolízisének, a gadolinium csapadék formájában történő kiválásának az eredménye.

A kapott eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy az amid NH-protonok vagy az alkoholos hidroxilcsoportok hidrogénjei, a koordinálódott ligandumok esetében gyakorlatilag nem járulnak hozzá a kialakuló relaxitás értékekhez. Ezen eredményeket alátámasztottuk a  $H_4DTPA-SMA$  és  $La^{3+}$  komplexének amid NH protoncseresebesség meghatározásával is.

## Kelátképző ligandumot tartalmazó aminosavszármazékok előállítása és átmenetifém-komplexeik vizsgálata

Készítette: Lennert Lídia és Ósz Katalin  
<sup>1</sup>ELTE, Szerves Kémiai Tanszék ill. <sup>2</sup>KLTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezetők: Süliné dr. Vargha Helga<sup>1</sup> és dr. Várnagy Katalin<sup>2</sup>

Az élő szervezetek működésében alapvetően fontos szerepet játszanak a különböző fémionok. A biológiai folyamatok jobb megértéséhez ill. befolyásolásához nyújtanak segítséget a fémkomplexek szerkezetének és stabilitásának vizsgálatai. Korábban az MTA Peptidkémiai Kutatócsoportban cinkproteázok gátlására előállított bisz(2-imidazolil) csoportot tartalmazó peptidszármazékok átmenetifém-komplexeit vizsgálták a KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén. Ismeretes, hogy átmenetifém-ionokkal a bisz(2-piridil)-metil-amin szintén stabil komplexeket képez, ezért vizsgálatunkat ilyen ligandumot tartalmazó aminosavszármazékokra terjesztettük ki.

Modellvegyületként a ligandum glicinnel, ill. hisztidinnel képezett származékait állítottuk elő oly módon, hogy az aminosavak karboxilcsoportjához kapcsoltuk a bisz(2-piridil)-metil-amin aminocsoportját. A glicin nem rendelkezik oldallánccal, ezért csak az aminocsoportja vehet részt a fémion koordinálásában, míg a hisztidinszármazék esetében az imidazolil oldalláncnak a komplex kialakulásában játszott szerepére voltunk kíváncsiak.

A bisz(2-piridil)-metil-amint az irodalomban közölt eljárás alapján állítottuk elő, az aminosavak és a ligandumok összekapcsolására pedig (irodalomban még nem közölt vegyületek) a peptidkémiai alkalmazott különféle oldatfázisú kapcsolási eljárásokat alkalmaztunk és hasonlítottuk össze. A vegyületek komplexképző sajátságát Cu(II)-, Ni(II)- és Zn(II)ion jelenlétében potenciometrián, spektrofotometrián, NMR és ESR-spektroszkópia alkalmazásával vizsgáltuk, és az eredményeket a következőkben foglaljuk össze:

Mindkét származék esetében a bisz(2-piridil)rész fémmegkötő képessége kisebb, mint a bisz(2-imidazolil)részé. Az  $[MLH]^{3+}$  összetételű komplexek stabilitása az Irving-Williams sornak megfelelően  $[CuLH]^{3+} > [NiLH]^{3+} > [ZnLH]^{3+}$  sorrendben csökken. A terminális aminocsoport horgonycsoportként viselkedik, így magasabb pH esetén mindhárom fémion esetében kialakul a peptidszerű koordináció. A ligandumok Cu(II)ionnal torzult oktaédes geometriájú komplexeket képeznek, míg Ni(II)- és Zn(II)ion esetében ligandumfelesleg esetén az oktaédes komplexek a meghatározóak. Dimer szerkezetek csak a hisztidinszármazék esetében alakulnak ki.



**Intracelluláris fémionkoncentráció meghatározására alkalmas poliaza-  
makrociklus komplexképzők modellvegyületeinek előállítás és  
hidrolízisük vizsgálata**

*Készítette: Iványi Tímea  
KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Lázár István

Az emberi test diagnosztikai célú analitikai vizsgálatának fontos lépése az intracelluláris fémionkoncentráció gyors és lehetőség szerint roncsolásmentes eljárásokkal történő *in vivo* meghatározása. Az élő szervezetben nagy gyakorisággal és viszonylag nagy koncentrációban előforduló kis méretű, kétértékű fémionok (pl.  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) szabad mennyiségének meghatározására gyűrűméretükből adódóan legalkalmasabb makrociklusok az 1,4,7-triaza-ciklononán megfelelő származékai.

Célom, az acetát oldalláncokat tartalmazó makrociklusok komplexképző tulajdonságainak ismeretében, olyan acetát oldalláncokat tartalmazó modellvegyületek előállítása, amelyek a megfelelő 1,4,7-triaza-ciklononán származékok szoros értelemben vett analógjainak tekinthetők.

A vizsgálatokhoz a makrociklusok modellezésére piperazint és homopiperazint használtam, amelyek szintetikus kémiai és NMR sajátosságait tekintve nagyon hasonlóak a makrociklushoz és sem az alapvegyület, sem a származékai nem toxikusak.

Előállítottam a piperazin illetve homopiperazin etoxi/butoxi-karbonil-metil-acetát és trifluoretil-acetát származékait, majd különböző körülmények között (savas, lúgos, fiziológias, enzimatis) vizsgáltam a hidrolízisüket, amelyek nyomon követését  $^1H$  NMR spektroszkópiával végeztem. A hidrolízis sebességére és mechanizmusára vonatkozólag szemikvantitatív megállapításokat tettem.

A trifluoretil-acetát oldalláncot tartalmazó származékok egy helyen, míg az etoxi/butoxi-karbonil-metil-acetát oldalláncot tartalmazó származékok a lehetséges mindkét helyen hidrolizálnak, az alkalmazott körülményektől függően eltérő sebességgel, amelynek eredményeként egy új típusú komplexképzőt állítottam elő.

**N, O-donor teofillinát aniont tartalmazó vegyületek hatása az átmeneti  
fémek szimmetriájára**

*Készítette: Bálint Izabella  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Fórizs Edit

## Synthesis and characterization of 3d-metal complexes of theophylline

*Készítette: Gergely Ildikó*

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Edit Fórizs

The coordination compounds containing theophylline as ligand are intensively studied for modeling metal interaction with the guanine base of nucleic acids. In neutral or basic media theophylline coordinated through the N(7) atom. The crystal structure data of complexes prepared from acidic solution revealed the presence of N(9) bonded terminal theophylline.

Monomeric complexes of the type  $[\text{Cu}(\text{th})_2\text{L}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , (th=theophyllinato anion deprotonated at N(7), L= 4-fluoroanilin, 4-chloroaniline, 2-picoline, piperidine and  $x=0, 1, 2$ ) were synthesized and investigated by IR and ESR spectroscopy. The thermal decomposition products have been studied by thermogravimetry. The IR spectral data suggest the coordination of theophyllinato anion through the N(7) atom. Characterization studies suggest that the complexes are distorted tetrahedral with terminal monodentate ligands.

Mixed ligand complexes of Co(II) and Ni(II) containing theophylline and N,S donor ligand were also synthesized. Attempts have been made to ascertain their probable structure on the basis of elemental analysis, IR spectra and thermoanalytical data.

## Spectrophotometric investigation of cobalt(II)chloride complexes in calcium nitrate tetrahydrate melt

*Készítette: Tatjana Cebovic*

*Újvidéki Egyetem, Analitikai Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. István Zsigrai

The ability of Co(II) cation to form halide complexes in nitrate and other oxyanion melts has long been known. The coordination number of cobalt(II) as well as the structure of the complexes often depends on the ligand used. Thus, a change from octahedral or dodecahedral to tetrahedral coordination occurs upon addition of halide ions to cobalt(II)nitrate solutions in alkali nitrate melts. Analogous changes in coordination have been reported for some other oxyanion melts. The formation constants for  $\text{CoCl}_j^{2-j}$  and  $\text{CoBr}_j^{2-j}$  ( $0 \leq j \leq 4$ ) and the corresponding resolved species spectra in molten  $\text{KNO}_3\text{LiNO}_3$  have also been reported. In the above system there have been only two ligands: the solvent anion and the halide ion.

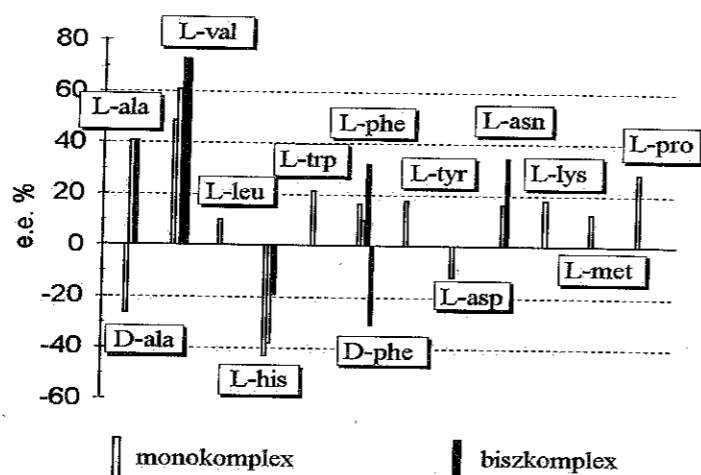
In this work a series of spectrophotometric measurements of cobalt(II) chloride in calcium nitrate tetrahydrate melts containing variable amounts of calcium chloride (from 0 to  $3.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) were performed at different temperatures from 22 to 70 °C. These melts contain three kinds of species that can act as ligands to cations: the solvent anions, the water molecules and the halide ions. A competition between these ligands for sites around the cobalt(II) ions can result in formation of mixed ligand complexes. The solutions of cobalt(II) in pure calcium nitrate tetrahydrate showed octahedral coordination, the position of the absorption maximum being at  $19420 \text{ cm}^{-1}$  (512 nm). Addition of chloride caused a shift of the absorption maximum toward lower energies and a large increase of the absorption coefficient indicating a change from octahedral to tetrahedral or distorted octahedral coordination, characteristic for cobalt(II) chloride complexes in aqueous nitrate melts. The position of the absorption maximum of the octahedral and tetrahedral complexes and the values of the molar absorption coefficients indicates some coordination also by nitrate ion. The following complex species have been identified:  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ , and  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . The stability constants for these complexes and the corresponding resolved species spectra are determined.

## Királis indukció természetes aminosavak átmenetifém komplexeivel

Készítette: Hajdu Csongor  
 KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Micskei Károly

Az alacsony oxidációs állapotú átmenetifém-ionok (pl. Cr(II), V(II), Ti(III), Fe(II)) számos funkciós csoport redukciójára alkalmasak. E reakciók során a szubsztrátmolekula szimmetriájától függően királis molekulák is keletkezhetnek. A Cr(II)-ion koordinációs szférájának sztereogén elemet tartalmazó ligandumokkal való betöltése aszimmetrikus indukciót gyakorol prokirális szubsztrátmolekulákra és alkalmas enantioszelektív szintézis-megoldásokra.



Cr(II) aminosav-komplexek és acetofenon reakciója során keletkező  
 1-fenil-etanol enantiomerek százalékos különbsége

Modellszisztémánkban prokirális ketonokat redukáltunk a Cr(II) ion segítségével, mely koordinációs szférájában királis ligandumként aminosavakat tartalmazott. Az aminosavak konfigurációs izomerjei könnyen hozzáférhetőek, másrészt koordinációs kémiai sajátágaik ismertek. Az ábra adatai tükrözik, hogy az indukció mértéke függ az aminosavak minőségétől és a koordinációs szféra betöltöttségétől. Az indukció irányát a természetes aminosav minősége befolyásolja. Más ketonokat alkalmazva a királis indukció mértéke és iránya is megváltozott, így a megfelelő szubsztrát/Cr(II)/aminosav rendszert választva elérhető a kívánt enantioszelektivitás.

## Grignard-vegyületek szolvatációjának vizsgálata fél-empirikus kvantumkémiai módszerekkel

Készítette: Horváth Viktória  
 VE, Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Szilágyi Róbert K., Emory University, Atlanta, GA, USA

Az alkil-magnézium-halogenid (Grignard)-vegyületek a szerves és a fémorganikus szintetikus kémia C-C kötések kialakítására használt reagensai. Széleskörű elterjedésük ellenére, keletkezésük mechanizmusa nem tisztázott és számos megválaszolatlan kérdést tartogat, melyek csupán klasszikus kísérleti eszközök alkalmazásával nehezen oldhatók meg. Munkám célja, hogy a tanszéken folyó Grignard-kémiai kutatásokhoz kapcsolódva, az elméleti kémia eszközeivel megkísérleljem a laboratóriumban megfigyelt jelenségek értelmezését és hasznos információval szolgáljak a további kísérletekhez. Dr. Ungváry Ferenc professzor és kutatócsoportja a ciklopropil-magnézium-bromid (CpMgBr) előállítását vizsgálta részletesebben. Hét különböző éter típusú oldószerben kísérletet meg a vegyület szintézisét. Az alkalmazott oldószerrel függően kapott hozamok jelentős eltérést ez idáig még nem sikerült egyértelműen megmagyarázni.

Fél-empirikus kvantumkémiai számítások alkalmazásával megkezdjük a képződés mechanizmusának molekuláris szintű tanulmányozását. Első lépésként az oldószerhatásra próbáltam magyarázatot találni az éter koordinációjának szisztematikus elemzése által. Az oldószerkomplexek szerkezetének meghatározásához az MNDO fél-empirikus módszer 1996-os paraméterkészletét használtam. A módszert az egyetlen, kísérleti szerkezettel bíró és relevánsnak tekinthető EtMgBr(OEt)<sub>2</sub> komplexen végzett hitelesítési számításokkal választottam ki.

A Mg szuszpenzióhoz adagolt alkil-halogenidből kiinduló Grignard-szintézis példáján – a felületet egyetlen Mg atommal modellezve – tanulmányoztam egy- és többfogú éter típusú oldószer koordinációs képességeit. Megállapítottam, hogy azokban az esetekben, ahol Grignard-vegyület képződését nem tapasztalták, a szolvatációs hő nagyobb, mint azoknál, ahol hozamokat mértek. Magának a termék Grignard-vegyület szolvatációjának modellezése során viszont ezzel ellentétes tendenciát tapasztaltam. Feltételezhető tehát, hogy a képződést az oldószer szolvatációs képessége kétszeresen is befolyásolhatja: míg a magnézium felületet kevésbé, magát a terméket pedig jobban szolvatálja és ezáltal növeli a reakció exotermicitását, a termodinamikai hajtóerőt.

## Aromás foszfátészterek komplexképződési és hidrolitikus reakcióinak vizsgálata

Készítette: Érsék Virág  
JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: dr. Labádi Imre

A DNS-ben ill. az RNS-ben a foszfátészter kötések hasításának helyspecifikus megvalósítása érdekében az utóbbi évtizedben számos modellkísérletet végeztek, amelyek során különböző fémkomplexeket alkalmaztak ill. teszteltek. Modellként leggyakrabban nukleotidokat vagy az aromás mono- ill. difoszfát-észtereket - mint pl. p-nitro-fenil-monofoszfát - alkalmaztak, mivel azok hidrolízisének termékei könnyen mérhetőek. Az eddigi ismeretek szerint az aktív fém-komplexek egy vegyesligandumú komplexet képeznek a foszfát-észterekkel, amely átmeneti komplexként szolgálnak a foszfátészter kötés hidrolízisében. Ezen modellkísérletekben elsősorban a különböző fémkomplexek aktivitását ellenőrizték ill. vizsgálták, s kisebb figyelmet fordítottak magának a modellvegyületnek a komplexképző tulajdonságára.

A fenti kísérletekhez kapcsolódva vizsgáltuk a p-nitrofenil-monofoszfát észter nem katalizált hidrolízisét. Megállapítottuk, hogy a nem katalizált hidrolízis 60-90 °C hőmérséklet tartományban játszódik le mérhető (néhány óra) sebességgel, s a pH növelése csökkenti a hidrolízis sebességét.

Teszteltünk néhány korábban vizsgált fémkomplexet és ellenőriztük a hidrolízis termék p-nitrofenol komplexképző tulajdonságait.

Vizsgáltuk a p-nitrofenil-monofoszfátészter és fémkomplexek között kialakuló vegyes ligandumú komplexek képződését mind oldat, mind szilárd fázisban.

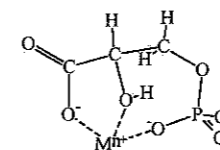
## A D-3-foszfo-glicerinsav fémkomplexei

Készítette: Hollender Dominik  
JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

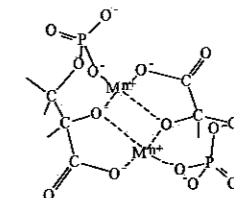
Témavezetők: Dr. Kiss Tamás és Jakusch Tamás

A D-3-foszfo-glicerinsav a glikolízis nagy mennyiségben termelődő intermedierje: foszfo-glicerát-kináz enzim segítségével keletkezik 1,3-difoszfo-glicerátból, az ATP ADP-ből való képződése mellett. Jelenléte szükséges a 2,3-difoszfo-glicerát előállításához, ami a hemoglobin oxigénszállításának szabályozásában nélkülözhetetlen. Emellett a fotoszintézis egyik első terméke, ribulóz-1,5-difoszfátból szén-dioxid felvételével egy hatszénatomos átmeneti termék szimmetrikus hasadásával két molekulája keletkezik.

A vegyület három olyan funkciós csoportot tartalmaz, melyek a fiziológiás pH-n elektronpár donorként viselkednek, ezekkel a vegyület a szervezet számára nélkülözhetetlen fémionokat koordinálhat. A kölcsönhatások felderítésére pH-metriás oldategyensúlyi vizsgálatokat végeztünk három, egymástól több szempontból különböző fémionnal, a  $\text{Cu}^{2+}$ -, a  $\text{Zn}^{2+}$ - és a  $\text{VO}^{2+}$ -ionokkal. A  $\text{Zn}^{2+}$ -el létrejövő rendszereket pH~9-ig, a  $\text{VO}^{2+}$ -al pH~7-ig, a  $\text{Cu}^{2+}$ -el létrejövőket pedig pH~11-ig tudtuk vizsgálni. A felső pH-határt két tényező szabta meg; egyrészt az egyensúlyok beállításának sebessége (a  $\text{VO}^{2+}$ -ionok esetében), valamint a fémionok hidrolízise. A részecskék stabilitásának és összetételének vizsgálata mellett szerkezetvizsgáló (elektrongerjesztési- és ESR-spektroszkópiás) módszerekkel következtettünk a komplexek kötémódjára.



[1]



[2]

Úgy tapasztaltuk, hogy a D-3-foszfo-glicerinsavval ( $\text{LH}_3$ ) mind a három fémion igen hasonlóan reagál: mindegyik esetben megfigyelhető az  $\text{MA}$ ,  $\text{MAH}$ ,  $\text{MA}_2$ ,  $\text{M}_2\text{H}_2\text{A}_{-1}$ ,  $\text{M}_2\text{A}_2\text{H}_2$ , valamint az  $\text{MAH}_2$  összetételű részecskék képződése. A dimer komplexek ( $\text{M}_2\text{A}_2\text{H}_{-1}$  és  $\text{M}_2\text{A}_2\text{H}_2$ ) létezését az oldatok ESR-inaktív volta is bizonyítja. Az egymagvú komplexben [1] a fémion feltehetőleg mindhárom funkciós csoporthoz kötődik (a protonált -OH-hoz is), míg a dimer komplexben [2] az alkoholos-OH deprotonálódásával híd-donoratommá alakuló oxigén köti össze a két fémiont.

## Metanol oxigénezése hangyasavvá rézkomplex katalizátorok jelenlétében

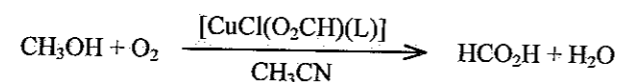
Készítette: Czaun Miklós  
VE, Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Speier Gábor

A dolgozatban bemutatott kutatómunka céljával metanol Cu(II)ionok által katalizált dioxigénnel történő oxigénezési reakciójának részletes vizsgálatát tűztem ki.

Megvizsgáltam a [kloro-metoxo-réz(II)] komplex oxigénezési reakcióját és megállapítottam, hogy a réz(II)ionhoz koordinálódó metoxo ligandum könnyen oxidálható formiáto ligandummá.

Kísérletileg bizonyítottam, hogy metanol formiáto-réz-komplexek segítségével katalitikusan is oxidálható hangyasavvá, az alábbi reakcióegyenlet szerint:



L = bpy, phen, tmeda

A [CuCl(O<sub>2</sub>CH)(bpy)] katalizátort egykristály formájában is sikerült előállítani, majd szerkezetét spektroszkópiai és röntgendiffrakciós módszerekkel megállapítani.

Vizsgáltam azt a kísérleti tapasztalatot, hogy az általam alkalmazott katalizátorok miért veszítik el katalitikus aktivitásukat már viszonylag kis konverziók esetében, és azt a magyarázatot találtam, hogy a keletkező hangyasav visszaszorítja az alkohol deprotonálódási egyensúlyát, emiatt a metoxid ionok nem juthatnak a réz koordinációs övezetébe.

Mivel formaldehidet nem sikerült [CuCl(O<sub>2</sub>CH)(L)]-típusú katalizátorok segítségével katalitikusan oxigéneznem, ezért valószínűsíthető, hogy nem lép fel intermediéerként a metil-alkohol hangyasavvá történő oxigénezése során.

A fenti eredmények figyelembevételével javaslatot tettem a reakció mechanizmusára.

## A *transz*-[Cr ciklám(CN)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (ciklám = 1,4,7,11-tetraaza-ciklotetradekán) komplex villanófény-vizsgálatai: Lumineszcencia-élettartama oldószer-, koncentráció- és hőmérsékletfüggésének értelmezése

Készítette: Sándor Flórián  
VE, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: dr. Vincze László

A *transz*-[Cr-ciklám(CN)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> komplex lumineszcencia-élettartamát ( $\tau_{\text{lum}}$ ) megmértem 8 oldószerben. Hét különböző oldószerhatás-paraméter elemzésével megállapítottam [1], hogy  $\tau_{\text{lum}}$  oldószerfüggését csak a bővített Kamlet-Taft egyenlet [2] írja le jól. Azt is megmutattam, hogy  $\tau_{\text{lum}}$  oldószerfüggése világosan demonstrálja: az oldószerhatás adekvát leírásához vektor  $\rightarrow$  skalár jellegű függvény szükséges.

További munkám során kimutattam [3], hogy a korábbi feltételezésekkel [4,5] szemben a *transz*-[Cr-ciklám(CN)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> komplex lumineszcencia-élettartama függ a komplex koncentrációjától. Meghatároztam 8 oldószerben a komplex kioltási- és a Stern-Volmer állandóit, és a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényező ( $\phi_{\text{lm}}$ ) relatív értékeit. Megállapítottam, hogy 1,2-ctán-diolban és dimetil-formamidban nincs önkioltás, dimetil-acetamid, dimetil-szulfoxid, víz, propilén-karbonát és piridin oldószerekben csak dinamikus önkioltás lép fel ( $\tau_{\text{lm}}$  és  $\phi_{\text{lm}}$  koncentráció függése azonos.). Acetonitrilben statikus és dinamikus kioltást is megállapítottam annak alapján, hogy  $\tau_{\text{lm}}$  és  $\phi_{\text{lm}}$  koncentráció függése eltérő; a komplex Stern-Volmer és asszociációs állandóját is kiszámítottam. Megállapítottam, hogy a látszólagos aktiválási energiák csökkennek, ha az önkioltási sebesség növekszik.

### Irodalom

1. G. Bosnyák, L. Vincze: *Journal of Photochem. and Photobiol. A*, **111**, 23. 1997.
2. M.J. Kamlet, R.W. Taft: *J. Org. Chem.*, **48**, 2877. 1983.
3. L. Vincze, F. Sándor, J. Pém, G. Bosnyák: *Journal of Photochem. and Photobiol. A*, megjelenés alatt, 1998.
4. N.A.P. Kane-Maguire, W.S. Crippen, P.K. Miller: *Inorg. Chem.*, **22**, 696. 1983.
5. D.G. Speece: *M.S. Thesis*, Furmann University, 1986.



**{N,N}, {N,S} és {O,S} donoratomokat tartalmazó bioligandumok  
organo-ón(IV) komplexeinek FTIR és Mössbauer spektroszkópiás  
vizsgálata**

*Készítette: Csanádi Éva*

*JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*

Témavezetők: Dr. Nagy László és Barátné, Jankovich Hajnalka

A JATE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken folyó bioszervetlen kémia kutatások egyik területe az órgánikus kationok komplexeinek egyensúly- és szerkezet-vizsgálata. Ennek kapcsán tanulmányozták a csak {O,O} (pl. szénhidrátok), {O,N} (szénhidrát-aminosav adduktumok, aminocukrok, *N*-acetyl-aminosavak, nukleinsavak) és {O,S} (tiol-karboxilátok) donorcsoportokat tartalmazó ligandumok komplexeit oldatban és szilárd állapotban egyaránt. Ennek szerves folytatásaként a diákköri dolgozat célja olyan ligandumok órgánikus komplexeinek a tanulmányozása volt FTIR és Mössbauer spektroszkópiás módszerekkel, amelyek {N,N}, {N,S}, vagy {O,S} donorcsoportokat tartalmaznak.

A dibutilón(IV)-, a difenilón(IV)-oxid, a tribenzilón(IV)- és a trimetilón(IV)-klorid olyan ligandumokkal képzett komplexeit állítottuk elő, amelyek a tiol donorcsoport mellett -OH és/vagy -NH<sub>2</sub> donorcsoportokat tartalmaznak.

A kötőhelyek meghatározását FTIR és Raman spektroszkópiás vizsgálatokkal végeztük el. Úgy találtuk, hogy a ligandum elsőként az -SH csoporton keresztül koordinálódik az organoón(IV) központi atomhoz, mivel ez a legsavasabb a három donorcsoport közül.

A kéntartalmú szénhidrátok esetén a ligandum Raman spektrumában jól látható a ν(S-H) sáv, amelyik a komplex spektrumából hiányzik. Ugyanakkor megjelent a ν(Sn-S) sáv, jelezve az Sn-S kötés kialakulását.

A purin, pirimidin és nukleozid vázú ligandumok esetén a Raman spektrumokban nem látható a ν(S-H) sáv. Ugyanakkor a ν(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) megjelenésével valószínűsíthető, hogy a ligandum *zwitterionként* van jelen. A komplexek rezgési spektrumában a ν(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) sávok eltolódtak a kisebb hullámszámok felé. Ahhoz, hogy egyértelműen bizonyítsuk a ligandum nitrogénatomjának koordinációját a központi ónatomhoz, további mérésekre van szükség.

A komplexekben a központi atom körül kialakult geometriát Mössbauer spektroszkópiás módszerrel határoztuk meg. A mért és a számított QS értékeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

No.	QS <sub>mért</sub>	QS <sub>szám</sub>	IS <sub>mért</sub>	R-Sn-R°
2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-tioglükopiranoz:Bu <sub>2</sub> SnO = 2:1	2.11	1.90	1.49	—
1-tio-β-D-glükóz-Na só dihidrát: Bz <sub>3</sub> SnCl = 2:1	1.29	—	1.33	104.57
1-tio-β-D-glükóz-Na-só-dihidrát: Me <sub>3</sub> SnCl = 1:1	1.63	1.63	1.29	—
2-amino-merkaptopurin: Bu <sub>2</sub> SnO = 2:1	2.24	2.25	1.35	—
4-amino-2-merkaptopirimidin: Bu <sub>2</sub> SnO = 2:1	2.13	2.00	1.00	—
2-amino-6-merkaptopurin-9-D-ribozidhidrát: Me <sub>3</sub> SnCl:Bu <sub>2</sub> SnO = 1:1:1	2.77	2.10	1.50	—
	2.52	2.70	1.27	101.50
	3.22	2.90	1.35	

**Bromo-komplexek egyensúlyi és fotokémiai vizsgálata fordított  
micelláris rendszerekben**

*Készítette: Marosvölgyi Tamás*

*VE, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék*

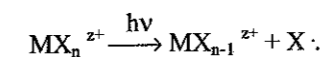
Témavezető: dr. Horváth Ottó

Néhány ionos felületaktív anyag nemcsak vizes, hanem aprotikus, apoláris oldószerben is oldódik ún. fordított micellákat létrehozva. Ezen micellák felépítése a normál micellához képest ellentétes: a poláros, hidrofíli fejcsoportok képezik a micella magját, míg a hidrofób szénhidrogénlánc az oldószerben oldódik, így elválasztja az egymásban rosszul oldódó folyadékokat.

A micella magjába ismert mennyiségű vizet, vizes só- vagy proteinoldatot vihetünk be, ami a felületaktív anyag ellenionjával ill. egyéb általunk bevitt reagenssel extrém körülmények között reakcióba léphet. A magban oldott vegyület tulajdonképpen vizes fázisban van, amelynek fizikai-kémiai tulajdonságai a "normál" víztől erőteljesen eltérőek (például fagyáspontja -30°C).

TDK munkám során oldószerként diklór-metánt és kloroformot, tenzidként egy kvaterner amin-sót, hexadecil-trimetyl-ammónium-bromidot (CTAB) használtam. Központi fémionként Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> valamint Pb<sup>2+</sup> ionokat vizsgáltam. Ezen ionok a nagy feleslegben levő bromidionokkal magas koordinációs számú komplexeket képeznek, amelyek további víz hozzáadására alacsonyabb koordinációs számú komplexekké alakulnak, ahogy ez a Cu<sup>2+</sup> esetében tapasztalható. A bromo-bizmutát(III) és bromo-plumbát(II) komplexek ibolyántúli besugárzása redoxireakciót eredményez.

A fotoindukált folyamat első lépésében a CTTM-típusú töltésátmenet játszódik le a ligandumról a központi fémionra:



A reakciók kvantumhasznosítását a gyökből képződő tribromidion (Br<sub>3</sub><sup>-</sup>) mennyiségének spektrofotometriás mérésével követtük nyomon. Vizsgálataimból megállapítható, hogy a kvantumhasznosítás jelentősen függ a magban levő víz mennyiségétől, míg az oldat oxidantartalmának hatása kisebb mértékű. A mért kvantumhasznosítási értékek azt mutatják, hogy a koordinálódó vízmolekulák drámai módon csökkentik a fotoindukált redoxireakciók hatékonyságát e komplexek esetében.

## Polihidroxi-karbonsavak di-n-butilón(IV) komplexeinek előállítása, FTIR Raman és Mössbauer spektroszkópiás vizsgálata

Készítette: Cseh Piroska  
JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Nagy László és Szorcik Attila

A JATE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken folyó bioszervetlen kémiai kutatások során tanulmányozták a csak {O,O} (szénhidrátok, flavonoidok, hidroxi-karbonsavak), {O,N} (szénhidrát-aminosav adduktumok, amino-cukrok, cukorfoszfátok *N*-acetil-aminosavak, nukleinsavak, DNS dodekamer) és {O,S} (tiol-karboxilátok tiocukrok) donor-csoportokat tartalmazó ligandumok komplexeit oldatban és szilárd állapotban egyaránt. *A fentiek szerves folytatásaként a diákköri dolgozat célja különböző polihidroxi-karbonsavak ónorganikus komplexeinek előállítása és tanulmányozása FTIR, Raman és Mössbauer spektroszkópiás módszerekkel.* Ezek a ligandumok csak {O,O} donor-csoportokat tartalmaznak. Az egyik oxigén donoratom a ligandum karboxilátcsoportjából, míg a másik(ak) az alkoholos hidroxilcsoportból származik.

- 1., A diákköri dolgozatban áttekintettük az ónorganikus kationok élettani hatására és néhány biológiailag aktív ligandummal képzett komplexeire vonatkozó irodalmakat.
- 2., A D-glükonsav, a D-laktobionsav, a  $\beta$ -D-glükuronsav- $\delta$ -lakton, a DL-almasav és a citromsav tíz di-n-butilón(IV) komplexét állítottuk kétféle módszerrel.
- 3., A komplexek összetételét (óntartalmát) ICP módszerrel határoztuk meg.
- 4., FTIR és Raman spektroszkópiás vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a ligandumok elsősorban a karboxilát-csoporton keresztül koordinálódnak az ónorganikus kationhoz. E donor-csoport egy- illetve kétfogúként kapcsolódik a fémionhoz.
- 5., A komplexképződés eredményeként a ligandumokban eredetileg meglévő hidrogénkötési rendszer átrendeződik.
- 6., A vegyületek polimer szerkezetűek.
- 7., Mössbauer spektroszkópiás vizsgálatokkal (a PQS elmélet felhasználásával) meghatároztuk néhány kiválasztott komplexben a központi atom körül kialakult geometriát.
- 8., Összefoglaltuk a tanulmányozott komplexek aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilát rezgéseinek hullámszám értékeit és ezek különbségeit. Az adatok alapján modelt ajánlunk néhány komplex szerkezetére.

## A Cu(II) - glicil-l-hisztidin komplexek ESR spektroszkópiai vizsgálata vizes oldatban

Készítette: Nagy Nóra  
JATE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Pláncáné dr. Szabó Terézia

A Cu(II) - glicil-l-hisztidin komplexek összetétele és szerkezete iránti érdeklődést biológiai jelentőségük magyarázza. Képződési állandóikat pH-metriás módszerrel több kutató meghatározta, azonban mind a képződő komplexek összetételéről, mind az egyes molekula-fajták képződési állandóiról, mind pedig a molekulák szerkezetéről igen eltérő következtésekre jutottak. Diákköri munkám célja az volt, hogy a fenti rendszer ESR-spektumainak számítógépes értékelése alapján valamennyi képződő molekulafajtát azonosítsam, ESR-paramétereiket meghatározzam, és ezekből szerkezetükre következtessék.

Ekvimoláris oldatban és hússzoros ligandumfeleslegben vettük fel az ESR-spektrumokat átfolyó rendszerben végzett titrálás során, a pH = 2.5-12 tartományban. Az ESR spektrumokat az oldatban jelen lévő 1 - 4 molekulafajta színképeinek szuperpozíciójaként írtam le. Az értékelő program egyidejűleg optimalizálja az ESR-aktív komplexek paramétereit és relatív koncentrációját.

A Cu(II) - glicil-l-hisztidin rendszer ESR-színképei a fenti körülmények között a  $\text{CuLH}_2$ ,  $\text{CuLH}$ ,  $\text{CuL}$ ,  $\text{CuLH}_1$ ,  $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_3$ ,  $\text{CuLH}_1(\text{OH})$ ,  $\text{CuL}_2$  és  $\text{CuL}_2\text{H}_1$  ESR-aktív komplexek feltételezésével igen jól leírhatók: a mért és számított spektrumok jól egyeznek, és az egyes komplexek paramétereinek szórása kicsi. Mindkét bisz-komplexről megállapítottam, hogy ESR spektruma két eltérő szerkezetű molekula spektrumának összegeként írható le legjobban. Javaslatot tettem ezek, valamint a többi komplex szerkezetére is.

## A koordinációs módok ESR-spektroszkópiai vizsgálata a glicil-(L)-szerin egyensúlyi rendszerben vizes oldatban, szobahőmérsékleten

*Készítette: Árkosi Zsuzsanna  
JATE, Fizikai Kémiai Tanszék*

Témavezető: Plánkáné Dr. Szabó Terézia

A réz(II)ion aminosavakkal és peptidekkel alkotott komplexeinek vizsgálatát elsősorban e vegyületek biológiai jelentősége indokolja. Az ESR-spektroszkópia különösen alkalmas a rézkomplexek koordinációs módjainak tanulmányozására.

Diákköri dolgozatomban a réz(II)-glicil-(L)-szerin rendszerben képződő komplexeket vizsgáltam ekvimoláris oldatban és nyolcszoros ligandumfeleslegben, ESR-spektroszkópiai módszerrel. 32 átfolyó rendszerben felvett spektrumot értékeltem a pH=2.2-12.4 tartományban. Az egyes színképeket 1-4 molekulafajta spektrumának összegeként írtam le, az egyes molekulák ESR-paramétereinek és relatív koncentrációjának számítógépes illesztésével. Munkám célja az egyes molekulafajták szerkezeti jellemzése volt.

Az értékelés során kapott relatív koncentrációk jól egyeznek a pH-metriás irodalmi adatokból számolt koncentráció-eloszlási görbékkel. Munkám eredményeképpen új molekulafajtákat mutattam ki: a savas tartományban az MLH, míg az erősen lúgos tartományban az  $MLH_2(OH)$  komplexet. Izomeregyensúly létét bizonyítottam az  $ML_2H_1$  összetételű komplexnél és meghatároztam az egyensúlyi állandót. A két izomer szuperhiperfiom szerkezete eltérő: az egyikben két, a másikban három nitrogén-donoratom található az ekvatoriális síkban.

Általános következtetésként elmondható, hogy azokban a komplexekben, amelyekben a peptidnitrogén deprotonálódott, a dipeptid háromfogú ligandumként kapcsolódik a központi ionhoz az amino-, a deprotonált peptidnitrogén és a karboxilát-oxigénen keresztül ( $MLH_1$ ,  $MLH_1(OH)$  és az  $ML_2H_1$  mindkét izomerje esetén). Az  $MLH_2(OH)$  komplexben a karboxilát-oxigén helyett az oldalláncbéli alkoholát-oxigén kötődik ekvatoriálisan. Az  $MLH_1(OH)$  vegyes hidroxo-komplexnél és az  $ML_2H_1$  komplex ekvatoriális síkban három nitrogént tartalmazó izomerjénél az  $A_0$  hiperfinom csatolási állandó igen alacsony értékéből erős rombos torzulásra következtettem.

A kapott relatív koncentrációk jó egyezése az irodalmi adatokból számoltakkal, továbbá az átlagparaméterek kis szórása a mérési technika és az értékelő eljárás megbízhatóságát tükrözi.

## Az l-hisztidin vizes oldatban képződő réz(II)komplexeinek ESR-spektroszkópiai vizsgálata átfolyó rendszerű titrálással

*Készítette: Nagy Dorottya  
JATE, Fizikai Kémiai Tanszék*

Témavezető: Plánkáné dr. Szabó Terézia

E munkámban feladatul tűztük ki az ESR színképek új mérési és értékelő eljárásának együttes kipróbálását a réz(II) - l-hisztidin egyensúlyi rendszeren. Választásunkat a rendszer biológiai fontossága mellett az indokolja, hogy egyensúlyi szempontból viszonylag jól ismert: a képződő komplexek összetételéről és képződési állandóiról megbízhatónak tűnő irodalmi adatok állnak rendelkezésünkre. Ugyanakkor nyitott kérdés a  $CuL_2$  komplex szerkezete, amelyről az irodalomban ellentmondásos állítások jelentek meg.

Az új felvételi eljárás, az átfolyó rendszerű titrálás lényege, hogy az adott fém-ligandum koncentráció-aránynál végzett titrálás során az oldat folyamatosan cirkulál az ESR berendezésen keresztül. Emiatt a színképek pontosan ismert és azonos körülmények között vehetők fel. Gondos alapvonalkorrekció után a spektrumokat egy közelmúltban kidolgozott számítógépes értékelő eljárással vizsgáljuk. A program egyidejűleg jelen lévő 1-4 molekulafajta ESR paramétereit és relatív koncentrációját illeszti. A 46, négy különböző ligandum-fém aránynál felvett spektrum értékelése után elmondhatjuk, hogy a számított és mért függvényértékek átlagos eltérése általában nem éri el a zaj másfélszeresét. A komplexek ESR-paramétereinek a szórása kicsi. A kapott relatív koncentrációkból megszerkesztett koncentráció-eloszlási görbék jól egyeznek az irodalmi adatokból számoltakkal. A technika és a program beváltotta a hozzá fűzött reményeket.

A réz(II) - l-hisztidin egyensúlyi rendszer valamennyi ESR-aktív komplexének meghatároztam az ESR-paramétereit és következtettem szerkezetükre ( $Cu$ ,  $CuLH_2$ ,  $CuLH$ ,  $CuL$ ,  $CuLH_1$ ,  $CuL_2H_2$ ,  $CuL_2H$ ,  $CuL_2$ ). Az irodalmi adatok nem tesznek említést a  $CuLH_2$  komplexről, de nagy ligandumfeleslegben, savas közegben a spektrumok csak ennek figyelembe vételével írhatók le jól. A  $CuL_2$  komplex esetében izomeregyensúly létezését mutattam ki egy négy és egy három ekvatoriális nitrogénatomot tartalmazó molekula között. A tizenkilenc spektrum értékelésével kapott izomeregyensúlyi állandó:  $K=c_{4N}/c_{3N}=2.3(1)$ .

## A Ru(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> – Ag<sup>+</sup> egyensúlyi rendszer fotokémiai sajátosságainak vizsgálata

Készítette: Váradi István  
VE, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Horváth Attila

A szervetlen fotokémiai kutatások egyik fő irányvonala a koordinációs vegyületek vizsgálata, mivel ezen vegyületek között nagy számban találhatunk olyanokat, amelyek a látható és a közeli ibolyántúli színek tartomány fotonjai hatására reakcióképes gerjesztett állapotba kerülnek. Ezek közé tartoznak a Ru(II) α-diimin típusú ligandumokkal képzett komplexei.

Soknak közülük már régóta ismerik fotofizikai és fotokémiai tulajdonságait, sőt egyes vegyületeket már a gyakorlatban is alkalmaznak. Például a Ru(4,7-Ph<sub>2</sub>phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (4,7-Ph<sub>2</sub>phen=4,7-difenil-1,10-fenantrolin) komplexet oxigén érzékelőként, míg a Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub><sup>2-</sup> (dcbpy=4,7-dikarboxilato-2,2'-bipiridil) vegyületet a Grätzel-féle regeneratív fotokémiai cella kulcsfontosságú érzékenyítőjeként használják.

A Ru(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, melynek fotokémiai és fotofizikai sajátosságai ismeretesek, a koordinált cianid hídligandumok révén megfelelő reakciópartnerrel többmagvú komplexeket is képezhet (pl.: Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> -ionokkal). Munkám során a Ru(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> egyensúlyi rendszer kémiai, fotofizikai és fotokémiai sajátosságait vizsgáltam

Irodalmi forrás alapján előállítottam a [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]AgClO<sub>4</sub> vegyületet, melyet IR és RAMAN spektroszkópiai módszerekkel azonosítottam. Különböző komplex és különböző Ag<sup>+</sup> koncentrációknál felvett elnyelési és gerjesztési színek alapján a keletkező többmagvú komplexeknek képződési állandóit határoztam meg számítógépes programok (PSEQUAD, MRA) segítségével. A lézervillanófény-fotolízis kísérletek eredményei rámutattak, hogy az Ag<sup>+</sup> jelenlétében képződő gerjesztett <sup>3</sup>[Ru(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]Ag<sup>+</sup> részecske sugárzásmentes energiavesztési folyamatai között jelentős szerepet játszik a molekulán belüli fémcentrumok közötti elektronátadás (Ru<sup>(III)</sup>-CN-Ag<sup>(I)</sup> → Ru<sup>(II)</sup>-CN-Ag<sup>(II)</sup>). Etil-viologén elektronakceptor kioltóval végzett lézervillanófény-fotolízis vizsgálatból megállapítottam a kioltási reakciók sebességi együtthatóit.

## N-foszfonometil-iminodiacetsav fémkomplexeinek egyensúlyi vizsgálata

Készítette: Bíró Tímea  
JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Labádi Imre

A poliamino-polifoszfonsav származékok a poliamino-polikarbon-savakhoz hasonlóan számos fémionnal nagy stabilitású komplexeket képeznek, s ígéretes reagenseként tarthatók számon az analitikai elválasztási eljárásokban. Annak ellenére, hogy ma már ismerjük a legegyszerűbb poliamino-polikarbon-savak megfelelő foszfonsav analógjait, s számos komplexképződési vizsgálatot is elvégeztek, nem ismerjük részletesen ezen vegyületcsalád komplexképző tulajdonságait befolyásoló, meghatározó tényezőket.

A poliamino-polifoszfonsav származékok komplexképző tulajdonságainak, az azt befolyásoló tényezők megismerésére vizsgálunk nitrilotriecetsav egyszeresen „lecserélt” foszfonsav származékának, az N-foszfonometil-iminodiacetsavnak komplexképző tulajdonságait kalcium és magnézium ionokkal.

Potenciometriás mérésekkel – pH-metriás titrálás és Ca<sup>2+</sup> ionszelektív elektród alkalmazásával – meghatároztuk a képződő komplexek összetételét és stabilitási állandóit.

## Vírus eredetű peptid-receptor kölcsönhatások szerkezeti és funkcionális vizsgálata

Készítette: Simon Ágnes  
ELTE, Immunológiai Tanszék

Témavezető: Dr. Rajnavölgyi Éva

Az immunrendszer hatékony védekezésében elsődleges szerepet játszanak a különböző funkciójú T-limfociták. Fajlagos antigénfelismerő működésükhöz ún. antigénprezentáló sejtek közreműködése szükséges, melyek a fehérje típusú antigéneket peptidjeikre bontják, majd azokat a fő hisztokompatibilitási génkomplex (MHC) által kódolt membránfehérjékhez kötött formában a T-sejtek számára bemutatják. Így a T-limfociták antigénfelismerő receptora az antigénprezentáló sejt felszínén megjelenő [MHC+peptid] komplexeket ismeri fel. Dolgozatomban két, emberi vírus eredetű peptidet vizsgáltam a MHCII molekulákkal való kölcsönhatása illetve T-limfocita aktiválás szempontjából.

Laboratóriumunkban elvégzett korábbi eredmények szerint az emberi influenza A vírus hemagglutinin (HA) burokfehérjéjéből származó HA<sub>317-329</sub> peptid beltenyésztett egerekben az akut vírus fertőzéssel szembeni védelmet biztosító immunválasz kiváltására képes. Munkám első részében a peptid egér I-E<sup>d</sup> allotípusú MHCII molekulához való kötődését és az ezt a komplexet felismerő T-sejt hibridóma peptidspecifikus aktiválását vizsgáltam a peptid szintetikus analógjaival végzett funkcionális mérésorozatot és számítógépes modellezés segítségével. Az aktiválódást a termelt tumor nekrozis faktor (TNF) mennyiségének mérésével követtem. Számítógépes analízishez az egér I-E<sup>d</sup> molekula térszerkezete még nem áll rendelkezésre. Ismert azonban a hozzá hasonló humán HLA-DR1 MHCII molekula és az influenza H3 altípusából származó HA<sub>306-318</sub> peptid komplexének röntgendiffrakciós képe. Az aminosav eltéréseket ismerve modelleztük az egér I-E<sup>d</sup> fehérje és a HA<sub>317-329</sub> régió által alkotott komplex vélhető térszerkezetét. A <sup>320</sup>Leu, ill. a <sup>323</sup>Ile és <sup>326</sup>Ile. aminosavak fontos szerepet töltenek be az I-E<sup>d</sup> molekula kötőhelyébe való illeszkedésben, míg a <sup>317</sup>Val, <sup>325</sup>Ser és a <sup>326</sup>Ile a T-sejt receptor számára (is) fontos aminosavak.

Az emberi populáció nagy hányadát érinti, az egész életen át fennálló, látens fertőzést okozó Epstein-Barr vírus (EBV). A vírus egyik sejtanyagban lokalizálódó fehérjéjének jellegzetessége egy ismétlődő szekvencia, melyet reprezentáló 20 aminosavból álló szintetikus peptid eltérő emberi MHCII molekulához való allotípustól függő specifikus kötődését előzetes *in vitro* vizsgálatok igazolták. A kötődés lehetőségeit számítógépes energiaminimalizációval modelleztem. A peptidkötődési vizsgálatok eredményeivel összhangban a repetitív szekvenciát tartalmazó peptid feltehetőleg több olyan átfedő szakaszt tartalmaz, melyek illeszkedhetnek a HLA-DR1, vagy egyes HLA-DR4 molekulákba, a HLA-DR4B1\*0402 b láncot hordozó molekulába egyik illeszkedés sem valószínűsíthető.

## Schistocerca gregaria kimotripszin-inhibitorának térszerkezet-vizsgálata NMR-spektroszkópiával: a fajspecifitás problémája

Készítette: Gáspári Zoltán  
ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Perczel András

A Schistocerca gregaria nevű sáskafajból izolált kimotripszin-inhibitor fehérje a kis molekulatömegű proteáz-inhibitoroknak egy új, jelenleg csak néhány ismert tagot számláló családjába tartozik. E család tagjainak viselkedése igen érdekes: míg az ilyenkor szokásos tesztelésre használt marha proteázokat viszonylag kevésbé gátolják, ízeltlábú kimotripszinnek aktivitását jelentős mértékben csökkentik, ugyanakkor az emlősök központi idegrendszerében kalciumioncsatorna-blokkolóként működnek. Ezen hatások létrejöttének megértésében segíthet a családba tartozó proteinek térszerkezetének meghatározása. Minden bizonnyal kulcsfontosságú ugyanis az enzim szubsztrátkötő zsebébe illeszkedő aminosav (P1 pozíció), illetve a közvetlen környezetét alkotó részek konformációja például a specificitás tekintetében. Mindössze két ilyen szerkezetet ismerünk ezidáig, a Locusta migratoria két proteáz-inhibitorát, mindkettőt NMR-spektroszkópiával oldották meg. E két fehérje három antiparalel β-redőzött rétegű szerkezeti alegységet tartalmazó, három diszulfidhíddal stabilizált kompakt konformációval jellemezhető. A Schistocerca gregaria kimotripszin-inhibitora (SGCI) ezekhez a fehérjékhez szekvenciálisan igen magas fokú homológiát mutat, így várhatóan a térszerkezete is hasonló azokéhoz. A szerkezet meghatározásához kétdimenziós NMR-spektroszkópiát alkalmaztunk, DQF-COSY, TOCSY és NOESY típusú spektrumokat készítettünk 500, 600 és 750 MHz-es készüléken. Ezek kiértékelése a SYBYL program (Tripos Inc.) TRIAD moduljának segítségével történt. Az egyes aminosavaknak megfelelő spinrendszerek asszignációját követően mintegy 400 kényszerfeltétel gyűjtésére nyílt lehetőség. Jelenleg a szerkezetfinomítást végezzük, ehhez az X-PLOR programot használjuk. Remélhetőleg az oldatfázisú szerkezet-meghatározás eredményei számos biológiailag érdekes probléma megoldását hozzák közelebb.



## Közeli infravörös spektroszkópia alkalmazása növényfiziológiai folyamatok követésében

Készítette: Gergely Szilveszter  
BME, Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Salgó András (BME) és Dr. Láng László (MTA MGKI)

Dolgozatomban a búza élettani folyamatai közül a magkialakulás szakaszait vizsgáltam közeli infravörös reflexiók (near-infrared reflectance = NIR) technika alkalmazásával. Célom az volt, hogy megfelelő kalibrációkat állítsak fel, mely segítségével megadható a búza érettségi állapota, ebből következően optimálisan megszervezhető a betakarítás.

A kísérlet folyamán 6 különböző, eltérő tenyészidejű búzafajta mintáinak spektrumait vettem fel a virágzás utáni 12. naptól egész a betakarításig, 16 mintavétel. Az idő változása szorosan összefügg a termés fiziológiai állapotával, ami jól észlelhető a NIR spektroszkópia segítségével.

A spektrumok felvételével párhuzamosan olyan fizikai tulajdonságokat is meghatároztam, mint a nyers szemtömeg ( $m/n$ ), nedvességtartalom ( $NT$ ), illetve ezek átlagából számított szárazanyagtartalom ( $sz.a.$ ). A fizikai paraméterek változása jól korrelált az irodalmi forrásokban talált adatokkal.

A spektrális adatokból - melyeket az alapspektrumok átlagolásával, illetve derivált képzésével nyertem - a beltartalmi jellemzők (esetemben keményítő-, nedvesség- és fehérjetartalom) változásait követtem nyomon.

A mennyiségi összefüggések megteremtésére alkalmas kalibrációk közül két algoritmust, a többszörös lineáris regressziót (MLR) és a részleges legkisebb négyzetek (PLS) módszerét használtam a négy összetevő - idő,  $m/n$ ,  $NT$ ,  $sz.a.$  - és a spektrumok (transzformálatlan és kétszeresen derivált átlagspektrumok) közti kapcsolatok megállapítására.

A felállított kalibrációk segítségével az érési időt 5 %-os (mintegy 2 és fél napos), a nedvességtartalmat 1 %-os hibahatáron belül lehet „megjósolni”. Tehát az eredmények alapján megállapítható, hogy az érési folyamat a nedvességtartalom NIR-rel történő meghatározásával közvetve követhető (monitoring).

## Ca<sup>2+</sup>-kaldmodulin és apokaldmodulin antagonisták kötésének szerkezeti alapjai

Készítette: Szabó Beáta  
ELTE, MTA SzBK Enzimológiai Intézet

Témavezető: Dr. Vértessy G. Beáta

A kaldmodulin az eukarióta sejtben a Ca<sup>2+</sup>-jel legfontosabb, általánosan előforduló receptora, amely a Ca<sup>2+</sup>-szint függvényében szabályozza a sejt számos alapvető funkcióját az izomkontrakciótól az idegrendszer működésén át a sejtciklusig. Erősen eltérő kémiai szerkezetű drog molekulák képesek kaldmodulin antagonisták hatás előidézésére, ami különösen izgalmasá teszi a kérdést: Milyen molekuláris kölcsönhatások felelősek a különböző antagonisták hatásáért, létezik-e többféle kötőhely a kaldmodulinon ezek számára? Újabb eredmények szerint a Ca<sup>2+</sup>-mentes apokaldmodulin maga is kitüntetett szereppel bír egyes, az idegi funkciókban jelentős szerepet játszó neuropeptid kötésében (1,2).

A dolgozat célkitűzése az volt, hogy két kaldmodulin antagonisták család egyes képviselőinek a fehérjével alkotott komplexek szerkezeti szempontból jellemezzem. Vizsgálni kívántam az arilalkilamin és a biszindol antagonisták képviselőit. Ezekben az esetekben ugyanis még nem született publikáció a komplexek nagyfeloldású szerkezetéről, jóllehet az antagonisták hatást már jellemezték (3).

Spektroszkópiai módszerekkel (cirkuláris dikroizmus, UV abszorbancia) valamint pásztázó mikrokaldorimetriával követtem az antagonisták kötődését a fehérjéhez. Titrálási kísérletekkel kimutattam, hogy a Ca<sup>2+</sup>-kaldmodulinon két, független, azonos erősségű kötőhely létezik az AAA vegyület számára. Az AAA és a biszindol KAR-2 kaldmodulin kötésének Ca<sup>2+</sup>-függése eltérő. A cirkuláris dikroizmus mérések alapján kimutattam, hogy a KAR-2 képes kötődni a Ca<sup>2+</sup>-mentes apokaldmodulinhoz is. A KAR-2 apokaldmodulinhoz való kötődését kihasználva feltehető volt, hogy az apokaldmodulin rendkívül flexibilis szerkezetű az antagonisták kötésére stabilizálja. Ennek alapján megkísértem röntgendiffrakciós vizsgálatra alkalmas fehérje-antagonista komplexek egykristályainak előállítását.

Terner elegyekben (fehérje+AAA+biszindol) végzett méréseim arra utaltak, hogy kialakulhat egy olyan terner komplex, melyben egyidejűleg kötődik AAA és vinblasztin antagonisták a Ca<sup>2+</sup>-kaldmodulinhoz. Az antagonisták Ca<sup>2+</sup>-kötésének különböző volta, valamint a terner komplexek létrejöttének lehetősége egyaránt arra utal, hogy a különböző vegyületcsaládokba tartozó antagonisták számára legalábbis részben eltérő kötőhelyek léteznek a fehérjén.

1. Houdusse, A., Silver, M. and Cohen, C. (1996) *Structure*, 4(12), 1475-90
2. Urbauer, J. L., Short, J. H., Dow, L. K. and Wand, A. J. (1995) *Biochemistry*, 34(25), 8099-109
3. Vértessy, B. G., Harmat, V., Böcskei, Z., Náray-Szabó, G. and Ovádi, J. (1998) *Biochemistry*, in press

## A nitrogén - kálium táplálkozás kölcsönhatásának vizsgálata tavaszi árpa növényen

Készítette: Éri Ferenc

PATE, Agrokémiai és Talajtani Intézet Agrokémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Sárdi Katalin

A nitrogén és a kálium azon két növényi tápelem, melyek a többi tápelemhez viszonyítva a legnagyobb mennyiségben kerülnek felvételre a növények által és szállítódnak el a természettel és egyéb növényi részekkel.

Tenyészedénykísérletünk célja az volt, hogy tavaszi árpa növénnyel, erodált, agyag-bemosódásos barna erdőtalajon üvegházi körülmények között vizsgáljuk, milyen módon befolyásolja egymást a nitrogén- és kálium-táplálás, illetve hogyan reagál a kísérletben alkalmazott két árpafajta az eltérő tápanyagellátásra. A 9 kezelés-kombinációban, azonos P adagok mellett 3 N szinten, növekvő K adagokat alkalmaztunk. A vizsgálati eredményekből az alábbi következtetések vonhatók le:

Az összes vizsgált tulajdonság esetében statisztikailag igazolható különbség mutatkozott a kontroll és minden kezelés között. A két fajta között a növénymagasságot, a zöld- és száraztömeget vizsgálva azonban nem mutatható ki statisztikailag igazolható különbség.

A N felvételt tekintve, a növények jól reagáltak a növekvő nitrogén-adagokra. Az azonos nitrogén szinteken alkalmazott növekvő kálium-adagok  $N_1$  és  $N_2$  szinteken csökkentették a nitrogén-felvételt, az  $N_3P_1K_3$  kezelésben viszont már növekedés volt kimutatható  $N_3P_1K_2$ -höz képest, bár a növekedés nem igazolható statisztikailag. A K felvétel esetében a legmagasabb értéket mindkét fajta a  $N_2$  kezelésben érte el. Az átlagos növényi nitrogéntartalomban szignifikáns különbséget tudunk kimutatni a két fajta között, a magyar fajta javára, a P és K tartalomban ez a különbség már nem jelentkezett. A növényi szárazanyag-tartalom és a nitrogén-felvétel közötti kapcsolatot a két fajtát összevonva vizsgálva szoros logaritmikus kapcsolat mutatható ki. A növényi szárazanyag-tartalom és a kálium-felvétel esetében az előzőeknél szorosabb, lineáris kapcsolat mutatkozott, amely kapcsolat szintén a francia fajtánál volt erősebb. A kijuttatott K adagok hasznosulását vizsgálva a két fajta összesített adatai alapján megállapítható, hogy az  $N_2P_1K_1$  és  $N_3P_1K_1$  kezeléseknél a kijuttatott adag több mint 90%-a hasznosult. A legrosszabb hasznosulás mindhárom nitrogénszinten a  $K_3$  kezelésben volt. A nitrogén-kálium arány a növekvő nitrogén-adagokkal szignifikánsan növekedett növekedett, ezen belül azonban a növekvő kálium-adagok csak néhol eredményeztek statisztikailag igazolható különbséget. A kapott eredmények kiegészítésül szolgálhatnak a tavaszi árpa fajták táplálkozási jellemzőinek megismeréséhez, illetve a tápanyag-ellátás szempontjaihoz.

## AFC-BC11 gombaellenes antibiotikum bioszintézisében résztvevő DNS szakasz vizsgálata, klónozása pTok2 vektorba és előkészítése knockout mutáció létrehozásához

Készítette: Kupcsulik Bálint

BME, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezetők: Dr. Mark A. Schell és Dr. Sevelle Béla

Munkám a *Burkholderia cepacia BC11*-ből származó pK2-1 plazmidból indult ki. A pK2-1 plazmidot Tn5 transzpozonnal kapott AFC-BC11 gombaellenes antibiotikum termelésére deficiens *B. cepacia BC11*-ből klónozták, a transzpozon beépülési helyéről. Munkám során a pK2-1 HindIII endonukleáz hasításával kapott fragmenteket pTok2 plazmidba klónoztam. A pTok2-es klónokat azonosítottam. Miután a pTok2 nukleinsav szekvenciája ismert, ezek a klónok könnyen szekvenálhatóak. Én a kutatási szempontból legérdekesebb pK2-1 részt tartalmazó plazmid (pBK16) körülbelül 500 bázispár hosszúságú terminális szekvenáltattam. A szekvencia alapján restriktív endonukleáz felismerési térképet készítettem, és aminosav szekvencia homológokat kerestem az NCBI BLAST programmal. A vizsgált pBK16 plazmidon számos restriktív endonukleáz hasítási helyeket kerestem. A hasítási helyek ismeretében a pBK16 plazmidba több helyre kanamicin rezisztenciát vittem be. A kanamicin rezisztenciát tartalmazó pBK16 plazmid származékot azonosítottam. Ezek közül a pBK16/2 a kanamicin rezisztenciát oly módon tartalmazza, hogy a rezisztencia géntől upstream és downstream irányba elegendően hosszú, eredeti, *B. cepacia*-ból származó DNS szakasz van későbbi homológián alapuló irányított mutagenézishöz. A pBK16/2 plazmidot *E. coli S17-1* sejtbe transzformáltam. A pBK16/2 plazmidot tartalmazó sejteket szelektáltam. Az *E. coli S17-1* sejtek tra gént tartalmaznak. A tra gén a pTok2 vektorban található mob génnel együttműködve képes a pBK16/2 plazmidot vad *B. cepacia BC11* sejtekbe juttatni konjugációval. A vad *B. cepacia BC11*-be juttatott pBK16/2 plazmidok homológián alapuló irányított mutagenézissel képesek a vad genomba épülni, és így knockout mutánsokat létrehozni. A knockout mutánsok AFC-BC11 termelésében és bioszintézisében végbement változások így vizsgálhatókká váltak. A bioszintetikus út jobb megismerésével, és a résztvevő gének azonosításával az AFC-BC11 gombaellenes antibiotikum *B. cepacia BC11*-ben történő termelése fokozható ill. stabilá tehető, így az AFC-BC11 felhasználható lehet növényi gomba patogének ellen.

## Szarvasmarha Y-kromoszóma specifikus DNS próbák előállítása fluoreszcens *in situ* hibridizációs vizsgálatokhoz

Készítette: Révay Tamás  
BME, Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék

Témavezető: Szalai Gábor dr.

Munkám során szarvasmarha Y-kromoszómára specifikus DNS próbákat készítettem fluoreszcens *in situ* hibridizációs (FISH) vizsgálatokhoz.

Az eljárás segítségével a szarvasmarha spermiumok neme fluoreszcens mikroszkóp alatt felismerhető. Nagy mennyiségű spermium nemének egyszerű, gyorsan kiértékelhető megállapítása nagy jelentőségű a szarvasmarha-tenyésztésben, mert lehetővé teszi az ivararány befolyásolására irányuló törekvések mielőbbi megvalósulását.

A munka első fázisát a bikaondósejtek dekonzenzációs kezelése képezi. A kezelés során a vizsgálandó ondósejtek olyan mikroszkópos preparátumát állítottam elő, amelyben a sejtek membránja alkalmas a hibridizációs próbák átengedésére, és a kompakt kromatin állomány fellazulása miatt a fluoreszcens jelerősség is megfelelő.

A második, munkám fő fázisát alkotó szakaszban az izolált 1 db szarvasmarha Y-kromoszóma DNS-t *in vitro* eljárással (PCR, Polimeráz Láncreakció) felszaporítottam. A reakció körülmények és a PCR primer megfelelő megválasztásával néhány száz bázispár, hosszú az Y-kromoszóma különböző szakaszait reprezentáló DNS darabok keverékét kaptam termékként. Az így kapott DNS fragmenseket *Escherichia coli*-ba klónoztam. Így létrehoztam egy olyan klóntárat, amelyben a rekombináns sejtek összessége reprezentatív a kiindulási Y-kromoszómára. A rekombinánsok visszakeresését Southern hibridizációval végeztem. Az inszertált fragmenseket PCR reakcióban biotinnal jelöltem. Ily módon elkészítettem a szarvasmarha Y-kromoszóma specifikus DNS próbákat a FISH vizsgálatokhoz. A klóntár felhasználásával a kiindulási 1 db Y-kromoszómából nyert DNS próbák közül azokat, amelyek a FISH vizsgálatokhoz legmegfelelőbbek, egyszerűen a megfelelő rekombináns sejtek szaporításával gyakorlatilag korlátlan mennyiségben előállíthatjuk.

A FISH eljárás szarvasmarha ondósejtekre történő kidolgozását és alkalmazását 1998 őszén kezdtem meg.

## Az $\alpha$ -hélix C-terminálisának stabilitásvizsgálata

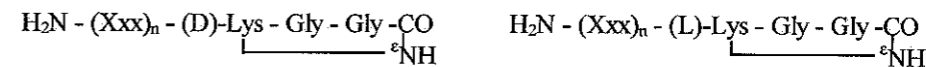
Készítette: Hegymegi-Barakonyi Bálint  
<sup>1</sup>ELTE-MTA, Peptidkémiai Kutatócsoport, <sup>2</sup>ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Mező Gábor<sup>1</sup>, Dr. Perczel András<sup>2</sup>

A fehérjék másodlagos szerkezetének tanulmányozása során történetileg először a kutatók a helikális szerkezeti elemet fedezték fel. Már az első CD mérések is a globuláris fehérjék helikális részleteit tanulmányozták. Az  $\alpha$ -hélix konformációjú peptidlánchoz hozzáépülő aminosav hidrogén-híd kialakításával be tud épülni a már meglévő szerkezetbe. Az első menet kialakulása nem ilyen kedvezményezett, mert az első aminosav csak a negyedik aminosavval köthet hidrogénhidat. Feltételezések szerint egy kezdeti b-turn részlet elősegíti az  $\alpha$ -hélix kialakulását. Ennek a kérdésnek a tanulmányozására olyan modellpeptidek előállítását tűztük ki célul, amelyekben egy b-turn részlet található, melynek stabilitását ciklusba zárással kívánom biztosítani. A ciklus tagjaként szereplő lizin  $\alpha$ -aminocsoportjára különböző hélixképző affinitású aminosavakból felépülő homo- és hetero-oligopeptideket kapcsolunk. Ehhez hasonló peptidek szintézisére már folytak kísérletek a Szerveskémiai Tanszéken, a téma kutatása már hagyományokkal rendelkezik.

### Kísérleti rész:

A szintetizálandó peptid általános szerkezete:



Xxx = különböző hélixképző affinitású aminosav, n = [3..6]

### Spektroszkópiai rész:

CD mérés: A szintetizált modell peptidekből oldatsorozatot készítünk különböző arányú víz-trifluoretanol rendszerben. A spektrumokból kivonva a templát CD hozzájárulását és összehasonlítva őket becsülhetjük a helikális és nem helikális konformációjú oldalláncú peptidek arányát az oldatban, tehát a helikális oldallánc stabilitását.

NMR mérés: A peptidek oldatkonformációját NMR módszerekkel kívánjuk vizsgálni; COSY, TOCSY, NOESY spektrumok segítségével. Ezzel a peptid térszerkezete tökéletesen feltérképezhető, a helikális vagy nem helikális tulajdonság bizonyítható.

Modell számítások: A hélix konformáció stabilitását elsősorban *ab initio* számításokkal fogom vizsgálni (RHF/3-21G és nagyobb bázisok).

## Prolaktin-termelő sejtek térbeli lokalizációja *in situ* hibridizálással analizált metszetek felhasználásával

Készítette: Konecsni Tünde  
JPTE, Analitikai és Szerkezeti Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Kilár Ferenc

Specifikus oligonukleotidok felhasználásával fehérjéket kódoló mRNS-ek termelődésének helyét lehet paraffinba ágyazott metszeteken meghatározni. Az ún. *in situ* hibridizálási technika segítségével a radioaktívan jelzett oligonukleotidok és a fehérjék termelődésében szerepet játszó mRNS-ek hibridizációs kölcsönhatásának lokalizációját fénymikroszkóp segítségével lehet vizsgálni. Megfelelő optikai feltét és digitalizáló szoftver segítségével a metszetek határvonala, illetve a pozitív hibridizálást mutató sejtek pontos helyzete számítógépre vihető. Sorozatmetszetek analizálásával kapott digitalizált ábrák egymás fölé vetítésével háromdimenziós ábrák állíthatók elő.

A bemutatandó munka során a tanszék munkatársainak közreműködésével korábban készült *in situ* hibridizálási kísérletek kiértékelése a következő módon történt. A vizsgált anyag paraffinba ágyazott humán hipofízis volt, amelyből 5 µm-es vastagságú sorozatmetszet készült. A klasszikus, radioaktív oligonukleotokat alkalmazó *in situ* hibridizálással analizált metszeteket (a módszer leírását ld.: Kilár és mti., *Acta Endocrinol.* **125**, 1991, 628-636) használtam fel munkám során. A prolaktint termelő sejtek helyzetét mutató metszetek digitalizálásához számítógéphez kapcsolt optikai feltéttel felszerelt Nikon típusú mikroszkópot, és a NeuroLucida II szoftvert alkalmaztam. A léptető motorral léptetett mikroszkóp tárgylemez "letapogatásával" az egyes metszetekben ki lehetett jelölni a pozitív hibridizációt mutató sejtek helyzetét. A digitalizált metszetek adatait ezután az AutoCad nevű szoftver segítségével egymás fölé vetítve (a programot Szókisboris Péter bocsátotta rendelkezésemre) háromdimenziós képet sikerült előállítani. A kép analízise megmutatta, hogy a hipofízis mely részein termelődik kisebb, vagy nagyobb mennyiségű prolaktin (illetve az azt kódoló mRNS). Ezenkívül sikerült azt is megállapítani, hogy a vizsgált hipofízisben egy mikroprolaktinoma is kimutatható.

## Az interleukin-6 - interleukin-6 receptorkomplex kölcsönhatásának vizsgálata szintetikus peptidekkel és monoklonális ellenanyagokkal

Készítette: Szabó Rita  
ELTE-MTA, Peptidkémiai Kutatócsoport, ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

Témavezetők: Bősze Szilvia, Dr. Hudecz Ferenc

Az interleukin-6 (IL-6) egy multifunkcionális citokin, amely mint jelátvivő molekula az immunrendszer fejlődésére, működésére, másrészt patológiai (pl. gyulladási) folyamatokra is hatással van. Hatását a célsejtekre specifikus, kétláncú receptorán keresztül fejti ki. Az IL-6 és receptorának aminosavsorrendje ismert; az IL-6 térszerkezetének egy 4 antiparallel lefutású hélixből (A,B,C,D) és az ezeket összekötő hurkokból álló konformációt valószínűsítettek. A biológiai aktivitáshoz és a receptorkötődéshez elsősorban a térben egymáshoz közel elhelyezkedő A- és D-hélix szakaszokat tartják szükségesnek. Az IL-6-receptor-láncokban megtalálható egy citokinreceptorokban általánosan jelenlévő WSXWS (triptofán-X-triptofán-szerin) szekvenciájú részlet, melynek szerepe jelenleg nem teljesen tisztázott.

Az IL-6 A- és D-hélix szakaszait a 26-46 és a 168-185 aminosavakat tartalmazó szintetikus peptidekkel, a receptor ligandkötő láncában található WSEWS részlet szerepét szintén szintetikus peptidek, valamint e pentapeptid részletre specifikus monoklonális ellenanyagok (MoAb) segítségével tanulmányoztuk. A hatásvizsgálatokat *in vitro* egy humán tumoros sejtvonalon (HepG2) végeztük, amelyben az IL-6 hatására a komplement B-faktor akut fázis fehérje szintézise fokozódik megnő.

Célunk annak vizsgálata volt, hogy a peptidek/ellenanyagok hatására megváltozik-e a HepG2 sejtek B-faktor-termelése. A sejteket szintetikus peptidekkel ( $10^{-12}$ - $10^{-16}$  mol/cm<sup>3</sup> koncentráció), vagy ellenanyagokkal (1:100, 1:1000, 1:10000 (v/v) hígítás) kezeltük önmagukban és IL-6 jelenlétében. A B-faktor koncentrációjának változását ELISA-módszerrel mértük.

Találtunk olyan IL-6-peptideket, amelyek önmagukban serkentették a sejtek B-faktor termelését; ezek egy része IL-6 jelenlétében serkentő, más részük gátló hatású volt. A MoAb-ok között találhatók voltak olyanok, amelyek önmagukban és IL-6 jelenlétében is fokozták a sejtek B-faktor szintézisét. A peptidek és az ellenanyagok hatása az esetek nagy részében határozott koncentrációfüggést mutatott.

## Táptalaj-optimalizálás *Aspergillus niger* $\beta$ -glükozidáz termeléséhez

Készítette: Füleki Ildikó  
BME, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezetők: Dr. Réczey Istvánné és Brumbauer Anikó

Tudományos Diákköri munkámat a BME MGKT tanszékén készítettem, bekapcsolódva a Tanszéken folyó kutatásokba. A Tanszéken többek között különböző celluláz és ezen belül is a cellulóz lebontásában kiemelkedő fontosságú  $\beta$ -glükozidáz termelő gombatörzsek fermentációs körülményeit vizsgálják. *Aspergillus niger*-el végeztem rázatott lombikos kísérletet Mandel's táptalajon, ahol is mértem a fermentlé enzimaktivitását, figyelemmel kísértem a redukáló cukor tartalom és a pH változását. Céлом a Mandel's táptalaj optimalizálása volt, melyet kísérlettervezéssel végeztem.

Az első feladatomban az volt, hogy kiválasszam a legalkalmasabb célfüggvényt. Végeztem egy előkísérletet, ahol háromféle glükóz koncentrációnál mértem a termelt extracelluláris enzimmennyiséget, a szárazanyag tartalmat és a szárazjeges feltárással kapott teljes enzimmennyiséget.

Az eredmények alapján az extracelluláris enzimaktivitás mérést választottam célfüggvénynek. Elkészítettem az első kísérlettervet, ahol 8 faktort vizsgáltam egyszerre egy  $2^{8-4}$  típusú részfaktor tervvel, majd eliminálva azokat a faktorokat, melyeknek a legkisebb volt a hatása, elvégeztem a második kísérletsorozatot. Ez egy  $2^{5-2}$  típusú terv volt, ahol 5 faktor hatását vizsgáltam. Ennek eredményeként a karbamid adódott szignifikánsan hatásosnak.

A Mandel's táptalajban levő négyféle N-forrást összevontam és egy faktorként kezeltem. Így három faktor maradt (glükóz, N-forrás és  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), amit vizsgálni kellett, és a pH állítás szükségessége. A kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a naponkénti pH állítást szükséges. Ezen kísérletsorozat során a glükóznak, a N-forrásnak és a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -nek is szignifikáns volt a hatása, és a görbeség is szignifikánsnak mutatkozott. Ez azt jelenti, hogy az általam vizsgált koncentráció tartományban nem volt lineáris a becsült modell egyenlete.

Továbbiakban elvégeztem egy másodfokú tervet és a Box-Wilson féle optimalizálás első lépését. Ezek eredményeként megállapítottam, hogy a táptalaj szén és nitrogén tartalmának megfelelő megválasztásával az enzimaktivitás emelhető, azonban az optimum eléréséhez további kísérletek szükségesek.

## *Trichoderma reesei* celluláz termelésének vizsgálata

Készítette: Varga Amaranta  
BME, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Réczey Istvánné

A megújuló energia felhasználása egyre inkább előtérbe kerül szerte a világon. Ennek egyik kiváló lehetősége a lignocellulózok etanol üzemanyag célú felhasználása. A lignocellulózok előkezelése, hidrolízise és a hidrolizátum erjesztése mellett fontos feladat a celluláz enzim fermentációs előállítás.

TDK dolgozatomban a *Trichoderma reesei* RUT C30 celluláz termelését és a termelt enzim hidrolizáló képességét vizsgáltam.

A fermentációs kísérletekben szénforrásként kéndioxid, gőzrobantással előkezelt fenyőfa, rostos és nem rostos (szűrlet) frakcióját használtam. A nem rostos frakcióból bepárlással az illékony komponenseket eltávolítottam, az így kapott frakciót is felhasználtam.

A rostos frakciót helyettesítve nem rostos frakcióval a lag szakasz ideje 30 órától 20 órára csökkent. A celluláz termelés a rost + szűrlet összetételű szénforrásokon a 68. órában befejeződött, míg 100 % rost szénforráson az FPA aktivitás a fermentáció végéig (92 óra) emelkedett. Ezen a szénforráson sikerült elérnem a legmagasabb aktivitást: 0,785 FPU/ml. A különböző kevert szénforrások közül a 80 % rost + 20 % szűrlet (illékony inhibitor nem tartalmazó) összetételű táptalajon értem el a legmagasabb aktivitást: 0,632 FPU/ml. A fermentáció első 70 órája azt mutatja, hogy nem okoznak gondot az illó komponensek.

A hidrolízis kísérletekben vizsgáltam a fentiekben fermentált enzimek hidrolizáló képességét, összehasonlítva kereskedelemben kapható Novo és Iogen gyártmányú celluláz enzimekkel. A 96 órás hidrolízis kísérletekben szubsztrátként Solka floccot, mosott és nem mosott rostot alkalmaztam. Mind a fermentált, mind az ipari enzimeket  $\beta$ -glükozidáz aktivitású enzimmennyiséggel egészítettem ki.

Hidrolízis kísérleteim bebizonyították, hogy az általam fermentációval előállított enzimek hidrolizálóképessége megegyezik az ipari enzimmennyiségekével. Az elért konverzió 70 - 88 % közötti volt. A hidrolízisek során az első 48 órában 60 - 70 %-os konverziót értem el, amely a végső 96 órás konverzió 80 - 90 %-a.

A továbbiakban a fermentáció területén a  $\beta$ -glükozidáz emelésére kell hangsúlyt fektetni, a hidrolízis kísérleteknél meg kell vizsgálni a konverzió emelésének lehetőségét.



## Cementek minőségi vizsgálata

*Készítette: Horváth Árpád  
VE, Szilikát és Anyagmérnöki Tanszék*

Témavezető: Pátkainé dr. Horváth Márta

A cementnek, illetve fő alkotórészének, a klinkernek tömegét 7 oxid keveréke teszi ki (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O). Napjainkban is még megoldatlan probléma a betonban lévő cement eredetének, fajtájának meghatározása. Minőségellenőrzési, bűnüldözési szempontból rendkívül fontos lenne, ha meg tudnánk állapítani egy ismeretlen minta vizsgálata után a cement származási helyét, gyártóját.

Kutatásunk a cementek minőségi meghatározására irányul. A feladat azért nehéz, mert a cement összetételét világszerte szigorú szabványok írják elő, így az egész meghatározás nem alapulhatott a főkomponenseken, a szilíciumon, az alumíniumon, a kalciumon, illetve a vason. A probléma megoldását olyan módszerrel értük el, ami a cementben (illetve klinkerben) lévő szennyezőket vizsgálja, és a cementre ilyen módon egy ujjlenyomatot ad. Nagy körültekintést igényel persze a nyomjelző elemek kiválasztása, mivel ezeknek az anyagoknak a cement gyártásához használt fő nyersanyagokból, a mészkőből illetve agyagból kell kikerülniük. A szükséges kritériumokat a következő elemek teljesítették: magnézium, stroncium, bárium, titán, cirkónium, mangán. Ezen alkotók egymáshoz viszonyított mennyisége az adott cementre úgy jellemző, mint emberre az ujjlenyomata. A kis mennyiségű szennyezők kimutatásához korszerű analitikai módszert, atom emissziós spektroszkópiát használtunk. (gerjesztés indukcióval csatolású plazmaégővel történt). Az adatok kiértékelését alakfelismerő statisztikával végeztük.

A vizsgálódás legfőbb célja persze az, hogy információs adatbázist hozzunk létre. Mivel minden cement szennyezői kódolják származási helyét, ezért megfelelő háttér létrehozása után a beérkező minták származását biztosan meg tudjuk mondani. A megfelelő adatbázis létrehozása hatalmas munkát jelent, jelenleg a világ minden tájáról érkező minták vizsgálatával foglalkozunk.

## Ólomoldás salétromsavban NO<sub>x</sub> fejlődés nélkül

*Készítette: Csajbók Éva és Sági Mária  
KLTE, Fizikai Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Országh István

Az ipari méretekben végzett salétromsavas fémoldás (fém-nitrátgyártás) során sajnos mindig számolni kell az igen környezetszennyező nitrózus gázok (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) és savgőzök keletkezésével. Ezen problémákkal kerülünk szembe az ólom alapú festékgyártás intermediere, az ólom-nitrát előállításakor is.

Vizsgálataink során a salétromsavas ólomoxidálás és -oldás gyakorlatilag NO<sub>x</sub>-mentes megvalósítását tűztük ki célul, mely környezetvédelmi jelentősége mellett még salétromsav megtakarítást is ígér.

Munkánk első részében, a laboratóriumi körülmények között végzett kísérleteknél a következő szempontokat tartottuk szem előtt: legkisebb mennyiségű sav felhasználása, minimális mennyiségű környezetszennyező NO + NO<sub>2</sub> keletkezése, a fém kellő sebességgel történő oldása.

Ahhoz, hogy rendszerünkről teljes képet kapjunk az alábbi -egymástól nem független, mégis különböző- megközelítési módokat alkalmaztuk:

- optimális reakciókörülmények (hőmérséklet, savkoncentráció) megkeresése,
- az ólomoldás időbeli lefolyásának vizsgálata,
- a kezdeti Pb:HNO<sub>3</sub> molarány rendszerünkre gyakorolt hatásának tanulmányozása,
- a fejlődött gáz összetételének tömegspektrometriás elemzése.

A kísérletek alapján megállapítottuk, hogy laboratóriumi körülmények között:

- 40-50 °C-os hőmérsékleten,
- 1:2,6-2,7 kezdeti Pb:HNO<sub>3</sub> molarány beállításával,
- 12 m/m %-os salétromsav alkalmazása mellett

a salétromsavas ólomoxidálás és -oldás zömében (95%) N<sub>2</sub>O-keletkezés mellett, megfelelő sebességgel zajlott.

Munkánk második részében a laboratóriumi körülmények között szerzett ismereteinket és az ipari ólomoldás körülményeit hasonlítottuk össze. Javaslatot tettünk, ill. kísérleteket végeztünk az ólomoldás kedvezőbb gázösszetétellel történő megvalósítására. Ezek a vizsgálatok a Holland Colours Hungaria Kft. együttműködésével jelenleg is folynak.

### Sók hatása az ecetsav tri-n-oktilaminos reaktív extrakciójára

Készítette: Szitkai Zsolt  
BME, Vegyipari Műveletek Tanszék

Témavezetők: Dipl. Ing. Martin Roos, Univ. Kaiserslautern és Dr Fonyó Zsolt

A modern vegyi üzemekkel szemben támasztott egyik legalapvetőbb követelmény, hogy környezetszennyezésük a lehető legkisebb legyen. Sok olyan technológia ismeretes, mely során az előállított végtermék mellett tetemes mennyiségű, ecetsavtartalmú szennyvíz is keletkezik. E szennyvizek mellék-szennyezőként sókat is tartalmazhatnak. Környezetbarát üzemtervezés esetén, alkalmas elválasztási módszerrel ezen szennyvizekből az ecetsavat kinyerik, majd az így kapott tisztított szennyvizet az üzemem belül újra felhasználják, ezáltal csökkentve az üzem frissvízigényét és szennyvíz kibocsájtását. A technológia tervezésekor azonban szükség van az elválasztási művelet pontos ismeretére, modellezhetőségére is. Kis koncentrációjú ecetsavoldatok elválasztására hatékonyan alkalmazható a reaktív extrakció művelete.

TDK munkámban azt vizsgáltam, hogy milyen szerepe van a sóknak az ecetsav tri-n-oktilaminnal történő reaktív extrakciójában. Vizsgálódásaim középpontjában a *Víz/Ecetsav/Nátriumklorid // Tri-n-oktilamin /Toluol* főrendszer és ennek összes részrendszere álltak. Szisztematikus folyadék-folyadék fázisegyensúlyi méréseket végeztem azért, hogy a főrendszer reaktív extrakciós fázisegyensúlyait modellezni tudjam. Az egyensúlyokat a mindkét fázisban lejátszódó kémiai reakciók figyelembevételével modelleztem, aktivitásokkal számolva. Az extrakciós mechanizmus tisztázása érdekében reakciókinetikai méréseket végeztem. A *Víz/Ecetsav // Tri-n-oktilamin /Toluol* rendszer esetén kétféle transzportreakció jöhet szóba. 10% TOA koncentrációnál meghatároztam a két lehetséges ecetsav transzportreakció részvételi arányának pH függését, valamint a sósavtranszport sebességét is.

### Dibenzoil-borkósav alkoholokkal képzett molekulakomplexeinek alkalmazása enantiomerek elválasztására

Készítette: Kassai Csaba  
BME, Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Témavezetők: Dr. Kozma Dávid, Dr. Fogassy Elemér, Dr. Bálint József

Racém alkoholok reszolálására két módszer ismeretes, általában a racém alkoholok dikarbonsavakkal képzett félészterét reszolálják királis bázisokkal.

Az utóbbi években felismerték, hogy egyes királis vegyületek az alkohol enantiomer elválasztását molekulakomplex keletkezésével is lehetővé teszik. Ezek a királis vegyületek azonban nem tartoznak a hagyományos reszolálóágensek közé.

Munkámban alkoholok reszolálására sikeresen alkalmaztam az O,O'-dibenzoil-2R, 3R-borkósavat, amely az iparban is használt reszolálóágensek közé tartozik.

Az elválasztás azon alapul, hogy a hexános oldatból a racém alkohol egyik enantiomerjét többségben tartalmazó molekulakomplex kristályosodik ki. A kristályos molekulakomplexből az alkohol desztillációval és extrakciós módszerrel nyerhető ki.

Egykristály-röntgendiffrakciós felvétellel meghatároztuk az (1R,2S,5R)-mentol és az (R)-4-metil-2-pentanol dibenzoil-borkósavval alkotott molekulakomplexeik szerkezetét. A szerkezet felépítése hasonló szupramolekuláris elrendeződésre utal a két komplexben.

A kristályszerkezet a hidrofíli és a hidrofób kémiai csoportok rétegeiből épül fel, a kristályszerkezet stabilitását a gyenge másodlagos kötések mellett a viszonylag erős hidrogénhidás szerkezet biztosítja.

Vizsgáltam a kristályos komplexek termikus viselkedését, a TG és DTG alapján az előállított molekulakomplexekben az alkohol és a dibenzoil-borkósav molaránya azonos, ami egyezik a röntgendiffrakciós felvételek értékelésével is.

A ciklohexanol származékok reszolálása során a komplexképződés diasztereoselektivitását is megfigyeltem. A molekulakomplexebe azok a ciklohexanol-enantiomerek épülnek be főlegesen, amelyekben a hidroxilcsoport melletti alkilánc transz állású.

A kristályosan kiváló molekulakomplexeik hőstabilitása bizonyos esetekben lehetővé teszi racém alkoholok enantiomerjeinek elválasztását dibenzoil-borkósavról történő frakcionált desztilláción alapuló eljárással is.

## Optikailag aktív vegyületek előállítása szuperkritikus extrakcióval

Készítette: Prechl Anita és Varga Viktória

<sup>1</sup>BME, Vegyipari Műveletek Tanszék; <sup>2</sup>BME, Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Témavezetők: Dr. Simándi Béla<sup>1</sup> és Dr. Fogassy Elemér<sup>2</sup>

Az optikailag aktív vegyületek előállításának egyik lehetősége, hogy a szintézis során keletkező racém vegyület enantiomerjeit elválasztják. Az elválasztás megvalósítható úgy, hogy a racém vegyületet félekvivalens mennyiségű optikailag aktív vegyülettel (reszolváló ágens) reagáltatjuk, majd a kevésbé stabil diasztereomert képező enantiomert a stabilabb diasztereomer mellől szuperkritikus állapotú szén-dioxiddal extraháljuk. A diasztereomer és az extraktum már nem a racém, hanem attól eltérő enantiomer arányú keveréket tartalmaz.

Alkalmazva ezt a módszert a *cisz*- és a *transz*-permetrinsav (*cisz*- és *transz*-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav) esetében, vizsgáltuk az extrakció műveleti paramétereinek (nyomás, hőmérséklet) hatását az extrakció hozamára és az enantiomerkeverékek összetételére.

A Tetramisol ((±)-6-fenil-2,3,5,6-tetrahidro-imidazo[2,1 b]tiazol) optikai izomerjeinek elválasztásával is foglalkoztunk. A Tetramisol két enantiomerje a balra forgató Levamisol és a jobbra forgató Dextramisol. Ezek közül a Levamisolt használja a gyógyszeripar, mivel aktivitása közel kétszerese a racém vegyületének. Alkalmazva a fenti módszert, vizsgáltuk az extrakció műveleti paramétereinek (nyomás, hőmérséklet), valamint a reszolváló ágens racém vegyülethez viszonyított molarányának hatását a Tetramisol reszolválhatóságára.

## Fe-ZSM-5 zeolitkatalizátorok előállítása, jellemzése és alkalmazása a benzol és a toluol direkt hidroxilezési reakcióiban

Készítette: Frey Krisztina

JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezetők: dr. Halász János és dr. Kiricsi Imre

A benzol és az alkil-benzolok közvetlen hidroxilezése egyike a nehezen megvalósítható szintetikus kémiai feladatoknak. Iparilag ez a reakció csak különleges katalizátorral, és/vagy többlépéses folyamattal érhető el. A benzol-fenol átalakítást napjainkban gazdaságosan egy háromlépéses módszerrel, az ún. "kumul-fenol eljárással" oldják meg.

A többlépéses szintézis helyett - a sok melléktermék és a technológiai kivitelezés bonyolultsága miatt - gazdaságilag és környezetvédelmileg jobb megoldást jelentene a hidroxilcsoport egy lépéses direkt oxidációval való beépítése az (alkil)benzol molekulába; ez a reakció alkalmas katalizátort és reakciókörülményeket igényel. Potenciális katalizátorok - mások mellett - az átmeneti fémeket tartalmazó mikropórusos anyagok (zeolitok, rétegszilikátok) lehetnek. Ezért vizsgáltuk a különböző módon (szilárd vagy folyadék fázisú ioncsere) előállított Fe-ZSM-5 minták hatását a benzol és a toluol hidroxilezési reakcióiban.

Az ioncsere eljárások egyes lépéseiben kapott zeolitmintákat fizikai-kémiai vizsgálatokkal: röntgendiffrakciós, derivatográfias, infravörös-spektroszkópiás és adszorpciós (BET-felület) mérésekkel jellemeztük, melyek bizonyították, hogy a katalizátorok megtartják eredeti struktúrájukat, azaz valóban Fe-ZSM-5-ként vesznek részt a katalitikus folyamatokban.

A benzol és toluol hidroxilezését gáz- és folyadékfázisban hajtottuk végre Fe-ZSM-5 katalizátorok jelenlétében. A folyadékfázisú reakcióban oxidáló ágensként H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ot, gázfázisú reakcióban pedig N<sub>2</sub>O-ot használtunk. A szubsztrátok mono-hidroxi-származékokká történő szelektív oxidációja mind a folyadék-, mind a gázfázisban végbemegy. A reakciók lejátszódása jelentősen függ a katalizátor előállításának módjától, a szilárd fázisú ioncserevel készített minták aktivitása nagyobb. A szelektivitás függ a hőmérséklettől. A gázfázisú reakcióban N<sub>2</sub>O alkalmazásakor 300 °C-on benzol esetén 80%-on felüli fenol, illetve toluol esetén 20-25% krezol szelektivitás tapasztalható, ennek oka az, hogy az alkilánc oxidációja jelentős. 300 °C-on - ahol már mérhető a nagyobb konverzió - megindul a teljes oxidáció, így alapvető fontosságú a reakció izoterm feltételeinek biztosítása.

## Butiraldehidek aldolkondenzációja heterogén bázikus katalizátorokon

Készítette: Csengődi Nelli  
JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezetők: dr. Halász János és dr. Hernádi Klára

Napjaink vegyiparában a gyártási folyamatok nagy része katalitikus, s ezen belől is főleg heterogén katalitikus eljárások alapul. Míg homogén rendszerekben egyaránt nagy számú sav-, ill. báziskatalizált reakció ismeretes, addig jóval kevesebb információval rendelkezünk a heterogén körülmények közt lejátszódó báziskatalizált reakciókról. Ez utóbbi reakciók értékes közti- és végtermékek előállítását teszik lehetővé, a folyamatok általában szelektívebbek a savkatalizált reakcióknál, ezért érdemes foglalkozni gyakorlati megvalósításukkal, melynek alapja a megfelelő katalizátor.

Munkánk célja, hogy a normál- ill. az izo-butiraldehid direkt aldolkondenzációjának termékét, a 2-etil-3-hidroxi-hexanalt, illetve 2,5-dimetil-4-hidroxi-hexanalt, amelyek a műanyagipari szempontból jelentősek, hatékonyan állítsuk elő. Ehhez először meg kell találnunk azt a heterogén bázis típusú katalizátort, amelyik a kondenzációt elősegíti, de nem aktív a dimerek átalakulási folyamataiban, a dehidratálásban és további kondenzációs reakciókban.

Munkánk során számos katalizátort próbáltunk ki mindkét butiraldehidnél; ezen belül is hidrotalcitokat (HT), melyeket különböző fémionokkal módosítottunk, hogy bázicitásukat növeljük, valamint különböző zeolitokat. A reakciókat összehasonlítás céljából homogén katalizátor jelenlétében is végrehajtottuk.

Nagy katalitikus aktivitást mutatnak a Na/NaY zeolitok. A reakció nagy konverzióval megy már viszonylag alacsony hőmérsékleten (50 °C) is, az átalakulás egyértelműen bizonyított mindkét butiraldehidnél, így a Na/NaY rendszer elméletileg alkalmazható katalizátorként. Ez így előállított minta azonban ipari felhasználásra nem igazán alkalmas, mivel előállítása nem egyszerű, igen érzékeny a körülményekre, és a reakció során gyorsan veszít aktivitásából. A módosított hidrotalcitok hatásosabbak a homogén katalizátoroknál, jóllehet a konverzió alacsonyabb, a célterméknek tekintett aldolra vonatkozó szelektivitás sokkal kedvezőbb. A hidrotalcitokon belül a Co-HT, CoCr-HT és a Cu-HT látszik ígéretesnek, ezért további feladat a megfelelő reakciókörülmények tisztázása.

## Zeolit töltetű adszorpció oszlopok regenerálhatóságának vizsgálata

Készítette: Balogi Zsolt  
JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezetők: Kukovecz Ákos és Dr. Kiricsi Imre

A modern vegyiparban a zeolitok felhasználása igen széleskörű: katalitikus és ioncserélő funkcióik mellett leggyakrabban adszorbensként kerülnek alkalmazásra. Erre a feladatra szabályozott háromdimenziós üregrendszerük, nagy fajlagos felületük és megfelelő mechanikai illetve hőstabilitásuk messzemenően alkalmassá teszi őket.

A MOL Rt. Szegedi Bányászati Üzemének cseppfolyós gázterméktisztító üzeme is zeolittal töltött adszorberekkel oldja meg a nagy tisztaságú PB illetve pentán gáz előállítását. A technológia nyersanyaga a megfelelően előtisztított, helyben bányászott földgáz, amelyből a szennyezőket (merkaptánok, H<sub>2</sub>S, benzol, metil-etil-keton stb.) két lépcsőben, középnyomáson, folyadékfázisban, kvázifolytonos üzemben távolítják el. A kapott tiszta terméket a finomvegypar (kozmetikai, élelmiszer, gyógyszer) hasznosítja.

A technológia kritikus pontja a kimerült töltetek regenerálása, ez jelenleg ellenáramú N<sub>2</sub> átvezetéssel, 180 °C körüli hőmérsékleten történik. Diákköri dolgozatom feladata annak megvizsgálása volt, hogy ez a hőmérséklet alkalmas-e az eredeti kapacitás visszaállítására, vagy minden regenerálási ciklus részleges teljesítményvesztést eredményez. A feladatot a regenerálás modellezésével oldottuk meg: lineáris hőmérsékletprogramot alkalmazva N<sub>2</sub> áramban felvettük a minták termodeszorpció, illetve TG és DTA profiljait. A legtöbb információt a termodeszorpció mérések szolgáltatják: bár az egyes szennyezők kvalitatív azonosítása még folyamatban van, annyit megállapíthatunk, hogy a technológia 180 °C körüli regeneráló hőmérséklete valószínűleg nem képes az összes szennyező eltávolítására.

Jelenleg a szennyező komponensek anyagi minőségének felderítésével és a teljes adszorber - élelciklus modellkísérletekkel történő vizsgálatával foglalkozunk. Úgy véljük, hogy ezen adatok birtokában képesek leszünk a regenerálási folyamatot a gázterméktisztító tipikus üzemi körülményeire optimalizálni.

## Aromás vegyületek oldallánc alkilezése bázikus katalizátorokon

*Készítette: Budavári Dóra*  
*JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Halász János

Számos fontos intermedier állítható elő alkilaromás vegyületek oldallánc-alkilezésével. Ilyen lehet például a para-xilol és butadién reakciójában képződő 1-p-tolil-2-metilbutén, amely gyűrűzárási és dehidrogénezési reakcióval 2,6-dimetil-naftalinná alakítható. Ez utóbbi vegyület felhasználható folyadékkristályok készítésére és a polietilén-naftalát típusú polikondenzációs műanyagok lehetséges alapanyaga.

Munkánk során a p-xilol butadiénnel és C<sub>4</sub>-frakcióval történő alkilezését tanulmányoztuk folyamatos állóágyas reaktorban, a termékek gázkromatográfiás analízisével. A vizsgálatokhoz NaY, Na/NaY, Cs/NaY, CsX, Cs/NaX, hidrotalcit, Cs-hidrotalcit és CsOH/CsY katalizátormintákat állítottunk elő és ezeket derivatográfiás, röntgendiffrakciós, IR, ESR spektroszkópiás mérésekkel jellemeztük. A bázikus katalizátorok rendkívül érzékenyek a levegő O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O tartalmára, ezért a katalizátorok előkezelését inert (N<sub>2</sub> gáz) atmoszférában végeztük. A katalitikus reakciókat a 100-300 °C hőmérséklettartományban vittük véghez, változtatva a tartózkodási időt és a reaktánsarányt.

A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk, hogy a butadién alkalmas alkilezőágens, a kapcsolódás 6 termék képződését eredményezi, melyeket izo- és normál-pentenil származékként azonosítottunk. A reakció a sokkal olcsóbb C<sub>4</sub>-frakcióval is lejátszódik, hasonló hozamok érhetők el, amit annak tulajdonítunk, hogy a butadién (ami a C<sub>4</sub>-frakciónak közel felét teszi ki) reaktivitása jelentősen meghaladja a buténekét. A képződő pentenil-toluol származékok izo/normál aránya (és az átalakulás foka is) függ a katalizátortól, illetve annak előkezelési körülményeitől, így meghatározhatók azok a kombinációk: Na/NaY és CsOH/CsY, melyeket érdemes részletesen tanulmányozni, a gyakorlati megvalósítás szempontjait is figyelembe véve.

## Klórozott szénhidrogének megsemmisítésére szolgáló kémiai szűrő vizsgálata röntgenanalitikai módszerekkel

*Készítette: Szilágyi Virág*  
*VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék*

Témavezető: Csikósné dr. Hartyáni Zsuzsanna

A kutatásaink során a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki Kibernetika Tanszékén összeállított ROTOBERTY reaktorrendszerrel dolgoztunk, olyan környezetvédelmi szempontból fontos katalitikus folyamatot tanulmányoztunk, amely a rendkívül toxikus klórozott szénhidrogének megsemmisítésére szolgál. A téma aktualitását az adta, hogy a Budapesti Vegyi Művek 1978 óta Garé térségébe, nagy mennyiségű (mintegy 62 ezer hordónyi) veszélyes hulladékot szállított. Az ilyen típusú veszélyes hulladékok lebontására hatásos, de még nem igazán elismert módszerek a katalitikus oxidatív eljárások. A reaktorrendszer és az OXITOX<sup>®</sup> eljárás kidolgozása József M. Berty nevéhez fűződik. Az eljárás előnye, hogy sem a katalizátor, sem a katalitikus folyamatok során keletkezett termékek nem toxikusak. Itt tulajdonképpen nem katalizátorról, hanem katalitikus komponenseket tartalmazó anyagról - kémiai szűrőről - van szó, mivel a katalizátorhordozó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fogyó komponensként vesz részt a reakcióban.

Az általunk végzett vizsgálatok az nyers, valamint a használt OXITOX<sup>®</sup> katalizátor tesztelésére, illetve a reakció során a szilárd fázisban lejátszódó folyamatok tanulmányozására irányultak.

A kémiai szűrőként szolgáló katalizátormintákat XRD és XRFS módszerrel vizsgáltuk a kristályos fázisok azonosítása és az azt alkotó elemek meghatározása céljából. A katalizátor hatékonyságát elektronmikroszkópiás mérésekkel igazoltuk. A vizsgalati eredmények azt megmutatták, hogy a katalizátor teljes keresztmetszetében aktív a megsemmisítési folyamatban. A reakciótermékek nem tömítik el a kémiai szűrő pórusait. A reakció során a toxikus vegyületekben szereplő klór a környezet számára ártalmatlan NaCl-dá alakul át. A kísérletekhez modellanyagként triklóretilén (TCE) szolgált.



## Kis kéntartalmú dízel-gázolajok előállításának vizsgálata

*Készítette: Lefkánics Gyula*  
*VE, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék*

Témavezető: Dr Hancsók Jenő

A közelmúltban a dízel-gázolajokra vonatkozó számos minőségi követelmény közül a legnagyobb változás a kéntartalomban történt. A korábbi 0,5% illetve 0,2% előírt kéntartalom napjainkban már legfeljebb 0,05% (500 ppm). Az Európa Parlament 1998. júniusában tartott ülésén elfogadottak szerint azonban ezt az értéket tovább kívánják csökkenteni 2000. január 1-től 350, de inkább 200ppm-re. A jövőben várhatóan ezt is tovább szigorítják majd, és előreláthatólag 5-10 éven belül eléri az 50, esetleg a 10ppm-et.

A csökkentés okai a következők: „savas esők” keletkezésének, a szulfáttartalmú részecske-emisszióknak, a motorok korróziójának megelőzése, a motorolajok bázikus tartalmának megőrzése, az utóbbi néhány évben pedig elsősorban a korszerű „utóátalakító” katalizátorok aktivitásának megóvása, illetőleg a katalizátorhoz kapcsolódó szabályozó egységek (pl.: lambda-szonda) védelme a kéntartalmú égéstermékektől.

Hazánk kőolajipara számára rendkívül lényeges kérdés, hogyan képes a jövőben is az Európai Unió előírásainak megfelelő dízel-gázolajat előállítani. Ennek megválaszolása csak a katalizátor(ok) aktivitásának, szelektivitásának és működési paramétereinek, továbbá a technológiai elrendezés(ek)nek a részletes és szisztematikus vizsgálatával érhető el.

Az előzők alapján a dolgozatomban bemutatott kísérleti munka fő célkitűzése az volt, hogy meghatározzam egy adott katalizátorrendszer esetére azokat a műveleti paraméterkombinációkat (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, hidrogén/szénhidrogén arány), amelyek felhasználásával a MOL Rt. Dunai Kőolaj Finomítójában működő Gázolaj Kénmentesítő üzemben a jövőben várható minőségi előírásokat is kielégítő dízel-gázolajokat lehet előállítani. Célom elérése érdekében egy gázolaj párlat heteroatom-mentesítését tanulmányoztam a kereskedelmi forgalomba nemrég bevezetett NiMo/hordozó/promotorok katalizátoron. Vizsgáltam a műveleti paramétereknek a cseppfolyós termékek hozamára és minőségére gyakorolt hatását. A visszakeveredés mentes csőreaktort tartalmazó berendezésben lefolytatott kísérletek során nyert termékek minőségi jellemzői alapján meghatároztam az 500, 400, 300, 200, 100 és 50ppm kéntartalmú termékek előállításának kedvező műveleti paramétereit. A műveleti paraméterek optimalizálását úgy végeztem el, hogy az előírt kéntartalmon kívül a lehető legnagyobb mértékű nitrogéneltávolítást érjem el.

## Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentése heterogén katalitikus úton

*Készítette: Hamerli Péter*  
*VE, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék*

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő

Az utóbbi néhány évben jelentős mértékben megnőtt a csökkentett aromástartalmú gáz-olajpárlatok iránti kereslet. Ezt részben a motorhajtóanyagként felhasznált dízel-gázolaj minőségével szemben támasztott követelmények, részben pedig a könnyű olefinek előállítására szolgáló vízgőzös pirolízis jó minőségű alapanyagaként való egyre nagyobb mértékű felhasználás okozta. A dízel-gázolajok aromástartalmának, elsősorban a többgyűrűs aromástartalomnak a csökkenését több ok is indokolja. Egyrészt az aromás szénhidrogének rontják a hajtóanyag égési tulajdonságait (pl. kis cetánszám), másrészt az aromás szénhidrogének jelenléte környezetvédelmi és humánbiológiai okok miatt is káros. A többgyűrűs aromások önmagukban is egészségkárosító hatásúak (rákkeltők stb.), de tökéletlen elégsükkor keletkező termékek szintén káros anyagok (pl.: korom). Összességében jelentősen hozzájárulnak a dízel-gázolajok rák-keltő "részecske-kibocsátásához". Másrészt a gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentése, de főleg a két- és többgyűrűsökre vízgőzös pirolízis esetén jelentős mértékben növeli az etilén- és propilénhozamot, a kevésbé értékes pirolízisolaj, valamint a kimondottan káros kokszt mennyiségét viszont csökkenti. Az előzőeknek megfelelően a jövőben hazánkban is várható a csökkentett aromástartalmú gázolajok iránti igény felmerülése, és kielégítésének szükségessége.

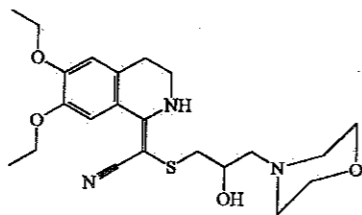
Tudományos Diákköri munkám kísérleti részében előzetesen kénmentesített gázolajpárlat aromástartalmának csökkentési lehetőségeit vizsgáltam Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron. Ennek során tanulmányoztam a műveleti paramétereknek (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, hidrogén: szénhidrogén térfogatarány) termékhozamra, illetve termékminőségre gyakorolt hatását. Kísérleteimet visszakeveredés mentes csőreaktort tartalmazó kísérleti berendezésben végeztem. A nyert stabilizált termékek minőségi jellemzői (sűrűség, aromástartalom, cetánindex, desztillációs-görbe, kéntartalom, stb.) alapján meghatároztam az aromástelítés kedvező műveleti paraméterkombinációit. Megállapítottam, hogy a benzinreformálás szempontjából már nem kielégítő aktivitású Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor még felhasználható gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentésére.

## A királis elválasztás molakulaszerkezeti alapjainak krisztallográfiai vizsgálata

Készítette: Barabás Orsolya  
ELTE, Elméleti Kémiai Tanszék, Chinoin Rt.

Témavezető: dr. Böcskei Zsolt

A forgalomban levő gyógyszermolekulák csaknem fele királis. Az enantiomerpárok hatása esetenként ellentétes is lehet. Az optikailag aktív anyagok elválasztása ezért iparilag is igen fontos eljárás. Mindazonáltal a királis elválasztás molakulaszerkezeti alapjairól nagyon keveset tudunk. A gyakorlatban néhány bevált anyag használata terjedt el, de az ilyen elválasztások szisztematikus tervezése még gyerekcipőben jár. Jelen munkában egy diaszte-reomer sóképzéssel nem elválasztható izokinolinszármazék és egy rokonvegyület különféle kristályszerkezeteinek vizsgálatával kívánunk molakulaszerkezeti alapú magyarázatot adni annak különös viselkedésére. Az anyagból kámforszulfonsavval alkotott sójának kristályszerkezetében megtaláltuk a kation mindkét enantiomerjét kb. 3:1 arányban. A kristályt váltakozva felépítő rétegek egyikében csak az egyik enantiomer volt megtalálható, míg a másik rétegben a két antipód egy pozíción 1:1 arányban szerepelt. Ez utóbbi rendezetlenségre valószínűleg az ad lehetőséget, hogy a királis szénatomon található két nagy szubsztituens mellett két kicsi (egy H és egy OH) található, melyek cseréje a két nagy árnyékában sztérikus problémákat a kristályszerkezetben nem okoz. Ráadásul bármelyik pozíciót foglalja is el a hidroxil csoport mindkét pozíción lehetősége van erős hidrogénkötés kialakítására. Ilyen módon a két pozíció energetikailag sem különbözik drasztikus mértékben. Megvizsgáltuk továbbá a tiszta bázis egyik enantiomerjének, valamint racém molekulavegyületének illetve a királis szénatomon hidroxil helyett is hidrogént tartalmazó akirális alapvegyület kristályszerkezeteit is. Nem kis meglepetésünkre e szerkezetek mind izostrukturálisak, ami azt jelenti, hogy kristályszerkezeteikben különbség mindössze a kémiai eltérés helyén (vagyis a királis szénatom környékén) található. E meglepő eredmények ugyancsak magyarázhatók a királis szénatom körüli fent említett sajátos sztérikus elrendeződés alapján.



## Poliszukcinimid tartalmú olajoldatok mechanikai nyírásstabilitásának vizsgálata

*Készítette: Nagy Krisztián*  
*VE, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék*

Témavezető: dr. Bartha László

A folyamatos motorfejlesztések az olajgyártóktól is megkövetelik az egyre nagyobb teljesítményszintű, és szélesebb viszkozitásfokozatú adalékozt motorolajok előállítását. A kutatás és fejlesztés során gazdasági megfontolások alapján előtérbe kerültek a többfunkciós adalékok. Ezek közé tartoznak az új poliszukcinimid (PSI) típusok, amelyek mind detergens-diszpergens hatással, mind pedig viszkozitás-, és viszkozitásindex növelő hatással rendelkeznek. A motorolajok jövőbeni fejlesztési lehetőségei nagymértékben függenek attól, hogy miként növelhetők a PSI-k különböző hatásai, melyek a kémiai, illetve mechanikai stabilitás, és a különböző hatásjellemzők szempontjából megállapítható szerkezeti optimumok.

Kísérleti munkám során tanulmányozni kívántam az adalék szintetizálására alkalmazott poli-izobutilén (PIB) molekulatömege, a kész PSI-k átlag-molekulatömege, és az olajok folyási tulajdonságait módosító hatása, valamint mechanikai nyírásstabilitásuk közötti összefüggéseket. Munkám során különböző molekulatömegű PIB oldallánccal előállított, hasonló szerkezetű poliszukcinimid polimerekkel foglalkoztam.

Az adalékok viszkozitás- és viszkozitásindex növelő hatását azonos SAE viszkozitásfokozatra (40) beállított olajoldatok esetében vizsgáltam. A nyírásstabilitási vizsgálatokhoz két különböző típusú, szabványosított módszert is alkalmaztam. A nyírás hatására a polimerek molekulatömeg-eloszlásában bekövetkező változásokat gélpermeációs kromatográfiával követtem nyomon. Kimutattam, hogy a molekulatömeg növekedésével arányosan növekszik a PSI-k viszkozitás- és viszkozitásindex növelő hatása, és csökken a mechanikai nyírással szembeni stabilitásuk. A megfelelő szerkezeti arányok megállapításához két, egymással ellentétes követelmény szerinti optimumot célszerű meghatározni. Összefüggéseket állapítottam meg a PSI-k mechanikai nyírásstabilitása, és átlag-molekulatömegei, valamint a PSI-ben levő PIB csoport átlag-molekulatömege, és a viszkozitás- és viszkozitásindex növelő hatása között.

A kísérleti adatok közötti összefüggések alapján meghatároztam egy olyan, optimálisnak tekinthető molekulatömeg tartományt, amelybe tartozó PIB felhasználásával készült PSI-nek még megfelelő a nyírással szembeni stabilitása, és egyúttal jó viszkozitás- és viszkozitásindex növelő hatással is rendelkezik.

## Polisztirol csillagpolimer előállítása kváziélő gyökös polimerizációval

*Készítette: Erdey-Grúz Tibor*  
*ELTE, MTA KKKI*

Témavezető: Dr. Iván Béla

Az atomátadásos kváziélő gyökös polimerizációt (ATRP) mindössze néhány éve fedezték fel és azóta élénk kutatás folyik ebben a témában világszerte. Ennek a módszernek nagy előnye, hogy alkalmazásával jól definiált szerkezettel rendelkező, kis polidiszperzitású polimereket lehet előállítani. Az ily módon nyert polimer lánc végén jól definiált funkciócsoport található, amely lehetőséget ad további kémiai átalakítások végrehajtására. Ez lehetővé teszi új polimer struktúrák kialakítását vagy már korábban ismert szerkezetek előállítását sokkal egyszerűbb módszerekkel.

Munkánk során megkíséreltük az atomátadásos kváziélő gyökös polimerizáció segítségével polisztirol csillagpolimer előállítását. Csillagpolimernek nevezzük az olyan polimereket, amelyekben egy központi magból több lineáris polimer szegmens nyúlik ki. Ehhez először olyan lineáris polisztirolt állítottunk elő ATRP-vel, amely a lánc végén található funkciócsoportja révén (1-klór-1-fenil-etil csoport) alkalmas további ATRP iniciálására. Ezzel iniciálva a divinil-benzol polimerizációját, megfelelő körülmények között olyan csillagpolimert szintetizáltunk, amelynél a divinil-benzol által alkotott, többszörösen elágazó láncú magból nyúlnak ki az iniciátorként használt polisztirol láncok. Ezeknek a polimereknek az analízisét <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiával és gélpermeációs kromatográfiával (GPC) végeztük. Ez bizonyította, hogy ilyen módon sikerült a vázolt kétlépéses szintézissal csillagpolimert előállítani számottevő mellékreakciók nélkül. Ez az eljárás tudomásunk szerint az irodalomban eddig még nem került publikálásra.

## Metil-metakrilát és metil-akrilát atomátadásos szabad gyökös polimerizációja és a polimerek analízise

*Készítette: Kovács Orsolya  
ELTE, MTA KKKI*

Témavezető: Dr. Iván Béla

Az atomátadásos gyökös polimerizáció 1995-ben történt felfedezése óta világszerte rendkívül intenzív kutatás folyik ezen a területen. Az irodalomban máris meglehetősen nagy számú cikk foglalkozik a metil-metakrilát és a metil-akrilát atomátadásos szabad gyökös polimerizációjával és a kapott polimerek analízisével.

Munkánk során kikísérleteztünk metil-metakrilát polimerizációjára egy új, tudomásunk szerint eddig még nem publikált iniciátort, a 4-metil-benzil-bromidot. Kísérleteink sikere arra enged következtetni, hogy ez a molekula akár egy makromolekula részeként is alkalmas metil-metakrilát kontrollált polimerizációjának iniciálására. Mivel számos, ipari méretekben is gyártott polimer tartalmaz ilyen molekularészletet, lehetőség nyílik teljesen új, potenciálisan kiváló tulajdonságokkal rendelkező anyagok olcsó előállítására. Sikerült továbbá eredményeinket és az eddig publikált ismereteket felhasználva összeállítanunk olyan polimerizációs rendszereket, melyekkel a metil-akrilát, illetve a metil-metakrilát polimerizációja jól reprodukálható. Ez azért bír különös jelentőséggel, mert szisztematikus vizsgálataink során kiderült, hogy a publikált kísérleti eredmények nem minden esetben reprodukálhatók, a kísérleteket többnyire nagyon kis mennyiségeken végezték el, és a rendszerek nagyobb tömegre való átvitele során a polimerek megfelelő mennyiségű és minőségű előállításánál gondok jelentkeznek. Megkíséreltük továbbá az előállított polimereket makroiniciátorként felhasználva, a polimerizációs rendszerhez bifunkciós monomert adva, csillagpolimer előállítását. Ismereteink szerint a poli(metil-metakrilát)-csillagpolimereknek ez az új előállítási módszere még nincs leírva a szakirodalomban. A kapott polimereket <sup>1</sup>H-NMR, gélpermeációs kromatográfia (GPC), valamint MALDI-TOF és Electrospray tömegspektrometriás módszerekkel analizáltuk.

## Szénszálerősítésű poliamid kompozitok vizsgálata

*Készítette: Cseh Róbert és Dudás Zsolt  
BME, Műanyag és Gumiipari Tanszék*

Témavezetők: Dr. Pukánszky Béla és Rosenberger Stefánia

A gyakorlati életben egyre nagyobb jelentőséget kapnak a szénszálerősítésű kompozitok. A hagyományosan használt szerkezeti anyagokkal szemben előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek, például kis tömegük ellenére nagy szilárdságot biztosítanak.

Felépítésüket tekintve az ilyen kompozitokat valamilyen speciális műanyag mátrixból és erősítő szénszálból állnak. A mátrix és a szál között megfelelően erős kötést kell kialakítani a kedvező tulajdonságok elérése érdekében.

Munkánk célja a szál-mátrix kapcsolat vizsgálata, mechanikai jellemzők mérése, a különböző berendezésekben gyártott próbatestek összehasonlítása, a szénszáltartalom, a felületkezelés mechanikai tulajdonságokra kifejtett hatásának tanulmányozása.

Vizsgálatainkat fröccsöntéssel előállított epoxigyantával kezelt, illetve kezeletlen szénszálat tartalmazó poliamid próbatesteken végeztük.

## Szál/mátrix kölcsönhatás vizsgálata szénszál-erősítésű kompozitokban

Készítette: Gulyás János  
BME, Műanyag és Gumiipari Tanszék

Témavezető: Dr. Pukánszky Béla

A kompozitok szerkezetének, tulajdonságainak egyre jobb megismerése mind több lehetőséget ad szélesebb körű felhasználásukra. Ahhoz, hogy a céljainknak megfelelő kompozitot elkészíthessük, nem elég a mátrixot és az erősítőanyagot jól megválasztani, mivel az erősített rendszer tulajdonságait más tényezők is befolyásolják, pl. a szerkezet és a szál/mátrix kölcsönhatás erőssége.

A kölcsönhatást erősíteni lehet különböző felületkezelő módszerekkel: oxidációval, felületbevonó anyagokkal. Azt, hogy egy felületmódosítás milyen hatékony, többféle módon lehet vizsgálni. A kompozitok mechanikai tulajdonságai tájékoztatást adhatnak a kölcsönhatás erősségéről, de mivel ezek a tulajdonságok erősen szerkezetfüggők is, az összefüggés nem egyértelmű. A szerkezet hatását kűszöbölük ki a mikromechanikai módszerek, melyek egyetlen szál és az azt körülvevő mátrix kölcsönhatását vizsgálják (mikrocsepp módszer, fragmentációs vizsgálat, száلكihúzás, száלבnyomódásos vizsgálat). Előnyük, hogy jó összehasonlítási lehetőséget nyújtanak a különböző rendszerek között, hátrányuk, hogy az egyes módszerekkel kapott eredmények egymással nem összevethetők, mert nem ugyanolyan körülmények között, nem ugyanazokat a tulajdonságokat mérik.

Munkám során a céloom a szál/mátrix adhézió módosítása, a felületkezelés hatásának vizsgálata szénszál-erősítésű epoxi mátrixú kompozitokban, illetve a szál/mátrix adhézió erősségének meghatározása volt mikromechanikai mérési módszerekkel. Különböző kapcsoló anyagok hatását vizsgáltam a szénszál-erősítésű kompozitok mikromechanikai tulajdonságaira. A nagyszilárdságú, PAN-alapú, anódosan oxidált szénszálak felületét kismolekulájú vegyületekkel vontam be, majd epoxi mátrixú mikrokompozitokat készítettem. Meghatároztam a kezelt szál felületi borítottságát analitikai módszerrel az egyes bevonatok esetében. A kölcsönhatás erősségére jellemző határfelületi nyírósilárdságot (IFSS) kétféle módszerrel mértem: fragmentációs vizsgálattal és száלבnyomódásos vizsgálattal. Az analitikai módszerrel kapott eredményeket összevettem a mikromechanikai vizsgálatok eredményeivel, és összefüggést kerestem a kapcsoló anyagok szál felületén lévő mennyiségének változása következtében kialakuló IFSS változására.

## Aromás brómvegyületek környezetkímélő előállítás

Készítette: Ujvári Tamás  
BME, Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Ágai Béla

Munkám során aromás brómvegyületek környezetkímélő előállításával foglalkoztam. Felülvizsgáltam a ma alkalmazott elterjedt brómozási módszereket környezetvédelmi szempontból, és laboratóriumi méretben módosítottam az ismert technológiákon.

**Közvetett brómozás** esetén sikerrel alkalmaztam a Sandmeyer-féle reakcióhoz réz-I-bromid helyett réz-II-szulfátot, ezzel megteremttem a lehetőségét az anyalúg ismételt felhasználásának. Trifluormetil-anilinek halogéncseréje esetén optimalást végeztem az anyalúg visszaforgatására. Az anyalúg négyseri felhasználása a fajlagos rézemisszió 75% -os, a brómmisszió 60% -os csökkenését eredményezte. Fontos szempont az is, hogy a réz-I só előállításával járó szennyezés (szulfid-szennylúg, réz só) teljes mértékben kiküszöbölhető.

**Közvetlen brómozási reakciók** során keletkező hidrogénbromid mellékterméket érdemes ismét brómozásra hasznosítani a klasszikus analitikából ismert reakció szerint, ahol a bromidok savanyú közegben bromáttal elemi brómmá szinproporcionálódnak. Ezt a reakciót sikeresen valósítottam meg "in situ" a brómozó reaktorban. Sztöchiometriai számításoknak megfelelően 60% brómmegtakarítás mellett a hidrogénbromid környezetszennyező, és erősen korrozív hatását is megszüntettem, ezzel növelve a gazdasági előnyt.

A munkám során felhasznált molekulák mindegyike esetén jelentősen csökkent a fajlagos brómkibocsátás az irodalmi előállítási módszerekhez képest, és sem a termelés, sem a minőség nem romlott.

Kiemelkedően jó eredményeket értem el oxidációra érzékeny anyagok (antioxidánsok) brómozása esetén, és a módszer általánosítására használt molekulák esetén, ahol erősen környezetszennyező módon végezték korábban a brómozást (foszfor-pentabromidos és jódbromos módszer).



## Hiperelágazásos polisztirol szintézise és analízise

Készítette: Holló-Szabó György  
ELTE, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék; MTA KKKI

Témavezető: Dr. Iván Béla

Rendkívül nagy figyelem kíséri világszerte a polimerek két új típusával, a dendritikus és hiperelágazásos polimerekkel foglalkozó kutatásokat. A dendrimerek olyan molekulák, amelyek egymást követő iteratív eljárással felépített tökéletes elágazottságú makromolekuláknak tekinthetők. A hiperelágazásos polimerek pedig nagy elágazottságú makromolekulák. Az ilyen polimerek iránt megnyilvánuló érdeklődés szerkezetüknek köszönhető, ugyanis nagy tömegük ellenére ezeknek a polimereknek kicsi a térfogata, és igen nagyszámú reaktív csoportot tartalmazhatnak a felületükön.

Munkánk során megkíséreltünk egy teljesen új szintézis stratégiával hiperelágazásos polisztirolt előállítani. Ez olyan funkciós polimereken alapszik, amelyek láncvégi funkciós csoportja jól szabályozott körülmények között képes reagálni a polimer láncban vagy a lánc mentén a monomeregységekben helyett foglalt csoportokkal.

A kísérleti munka első fázisában kvázielő szabad gyökös atomátadásos polimerizációval előállítottam 1-klór-1-feniletill végcsoportot tartalmazó polisztirol oligomert. Ennek a végcsoportnak a kontrollált Friedel-Crafts reakciója a polisztirol láncok aromás gyűrűjével vezet hiperelágazásos polisztirolhoz. Ezt a reakciót diklór-metán/hexán oldószer elegyben (40:60 v/v)  $\text{TiCl}_4$  Lewis sav jelenlétében argon atmoszféra alatt  $-78^\circ\text{C}$ -on hajtottam végre. A reakciót különböző időknél vett minták analízisével követtem. A GPC mérések azt mutatták, hogy a reakció során a molekulatömegeloszlás eltolódik nagyobb molekulatömegek felé, vagyis elágazási reakció történik, és hiperelágazásos polisztirol képződik. Az  $^1\text{H}$ -NMR analízis is megerősítette ennek a reakciónak a lezajlását, ugyanis 120 perc reakcióidő után már nem látható az 1-klór-1-feniletill csoportra jellemző NMR jel, helyette aromás gyűrűhöz kapcsolódó -CH- csoportokra utaló NMR jel jelenik meg a spektrumban. Mindez azt mutatja, hogy ezzel az új, a szakirodalomban eddig még nem közölt eljárással sikerült egy új típusú hiperelágazásos polisztirolt szintetizálni.

## Poli(metakrilsav)-link-poliizobutilén amfifil térhálók

Készítette: Janecska Ákos  
ELTE, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék; MTA KKKI; TVK

Témavezető: Dr. Iván Béla

Jelen munka célja egy teljesen új szerkezettel rendelkező amfifil térháló előállítása és vizsgálata volt. Az amfifil térhálók olyan kétkomponensű rendszerek, amelyek kovalens kötésekkel egymáshoz kapcsolt hidrofíll és hidrofób polimer láncszegmensekből állnak. Ezen típusú térhálók jellemző tulajdonsága az, hogy úgy poláris mind apoláris oldószerben duzzadnak. Esetünkben a hidrofíll polimer láncrész a polimetakrilsav (PMAA), a hidrofób láncrész pedig a poliizobutilén (PIB) volt. A szintézismunka három részre tagolódott:

1. metakrilát-telekelikus poliizobutilén (MA-PIB-MA) előállításához szükséges terc-butill-dikumul-klorid iniciátor szintézise,
2. MA-PIB-MA makromonomer szintézise kvázielő karbokationos polimerizációval,
3. Poli(metakrilsav)-link-poliizobutilén (PMMA-*l*-PIB) amfifil térháló előállítása szabad gyökös kopolimerizációval.

A kapott térhálók duzzadási tulajdonságait vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy úgy poláris, mint apoláris oldószerben duzzadnak. Tanulmányoztuk a térhálók vízfelvételek pH függését, és azt tapasztaltuk, hogy a duzzadási fok jelentősen változik a pH megváltozását követő néhány percen belül. A vízfelvétel folyamata reverzibilis. Ennek a változásnak a mértékét az amfifil térháló összetétele szabja meg. Az ilyen anyagokat, amelyek külső hatásra jól definiált gyors változással reagálnak, intelligens anyagoknak nevezik. A PMAA-*l*-PIB amfifil térhálók tehát olyan új intelligens anyagok, amelyek összetételén keresztül szabályozni lehet a pH-t követő duzzadási fokot. Teofilin modellvegyület alkalmazásával vizsgáltuk az M-11-50-es térháló gyógyszer-kibocsátó tulajdonságait. Az eredmények alapján elmondhatjuk azt, hogy az előállított térhálók beváltották a hozzájuk fűzött reményeket, azaz *kontrollált* gyógyszer-kibocsátást mutatnak. További előnye ezeknek a térhálóknak az, hogy a teljes hatóanyag kibocsátásához szükséges idő kb. 10 nap. A teofilin diffúziójának kinetikáját vizsgálva megállapítottuk, hogy a diffúzió a Fick-törvényt követi.

## Új típusú ojtásos polimerek szintézise kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációs eljárással

Készítette: Fónagy Tamás

ELTE, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék; MTA KKKI

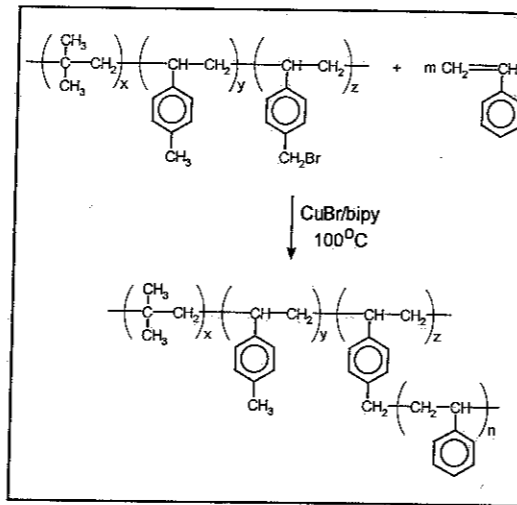
Témavezető: Dr. Iván Béla

Munkánk során atomátadásos gyökös polimerizációval egy új típusú poli(izobutilén-g-sztírol) ojtásos blokk-kopolimer előállítását kíséreltük meg egy iparilag gyártott polimert (EXXPRO 94-3) használva iniciátorként.

Az ojtásos polimer szintézisét célzó polimerizációs reakciókat p-xilol oldatban és oldószer nélkül (tömbpolimerizáció) hajtottuk végre. Katalizátorként 2,2'-bipiridillel (bipy) komplexált CuBr-ot használtunk, a kísérletek nagy részét 100°C-on végeztük.

Erőfeszítéseink a terméken végzett <sup>1</sup>H-NMR, gélpermeációs kromatográfias (GPC) és UV mérések tanúsága szerint sikerrel jártak, <sup>1</sup>H-NMR és UV mérések kimutatták a polisztirol jelenlétét, míg a GPC kromatogramok a molekulatömeg növekedésére szolgáltak bizonyítékként.

Az előállított polimer húzási szakítási görbéjének lefutása nagyon hasonló a kémiai térhálóval rendelkező, vulkanizált gumi húzási-szakítási görbéjéhez. Ez annak köszönhető, hogy a polisztirol és poliizobutilén szegmensek elkülönülő mikro- vagy makrofázisokba szeparálódva – amit a Differential Scanning Calorimetry (DSC) mérés is megerősít - egy fizikai térhálót hoznak létre. A térhálót az üveges állapotban lévő polisztirol mikrofázisok tartják össze, míg a rugalmasságát a poliizobutilén láncok biztosítják. Ha az anyagunkat a polisztirol üvegesedési hőmérséklete fölé melegítjük, vagy feloldjuk kloroformban, akkor formázhatóvá válik, lehűtve vagy az oldószert elpárologtatva pedig újra helyreáll a fizikai térháló, azaz egy *termoplasztikus elasztomerhez* jutottunk.



## Polilaktid-poliizobutilén típusú diblokk-kopolimerek vizsgálata fényszórás fotometriával

Készítette: Béni Áron

KLTE, Alkalmazott Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

Napjaink polimerkémiai kutatásainak egyik fő iránya a különböző csillag-alakú micellák előállítása és vizsgálata. Ezek az anyagok, illetve származékaik nagy gyakorlati jelentőséggel bírhatnak az élő kationos polimerizáció vizes fázisban történő megvalósításában komplex makro-ellenionok formálásával. A biológiailag részben lebontható diblokk-kopolimerek élelmiszeripari és gyógyszeripari felhasználása is reménykeltő.

Munkánk során változó szegmensméretű polilaktid-poliizobutilén blokk-kopolimerek különböző oldószerekben képződő micelláinak méretét és méreteloszlását tanulmányoztuk statikus és dinamikus fényszórás fotometriával. A micella képződését oldatban dinamikus fényszórás fotometriával vizsgáltuk.

A vizsgált blokk-kopolimerek átlagos molekulatömege 11000-30000 g/mol, míg polilaktid-szegmensének átlagos móltömege 8000-16000 g/mol tartományban változott.

Diklór-metánban oldva a diblokk-kopolimereket nem tapasztaltunk micellaképződést. Dinamikus fényszórás mérések alapján 3-5 nm hidrodinamikai átmérőket határoztunk meg, amely megfelel az asszociálatlan makromolekulák hidrodinamikai átmérőjének.

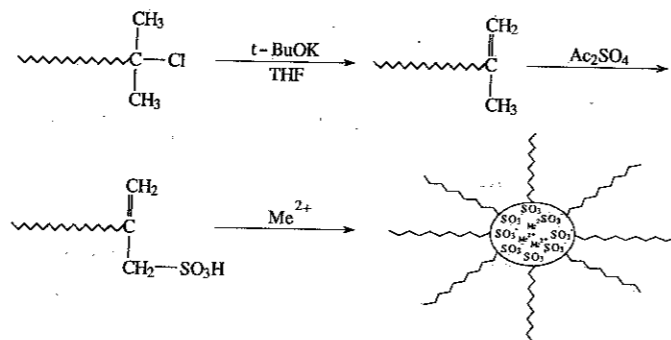
A 11000-30000 g/mol móltömegű blokk-kopolimerekből 1-6 mg/ml koncentrációtartományban tetrahydrofurános oldatot készítettünk. A vizsgált koncentrációtartományban 250-350 nm-es átmérőjű micellák képződését tapasztaltuk. A statikus fényszórási mérések alapján meghatároztuk a képződött micellák átlagos móltömegét, alakját, az aggregációs számot és a karok számát.

## Szulfonil-funkcionalizált poliizobutilén szintézise élő kationos polimerizációval csillagalakú ionomerek előállításához

Készítette: Nagy Miklós  
 KLTE, Alkalmazott Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

Napjainkban az ionomerek nagy gyakorlati jelentőségre tettek szert. Motorolaj adalékként használva javítják az olaj viszkozitás-indexét, ezáltal magasabb hőmérsékleten is jobb lesz az olaj kenőhatása. Az ionomerek olyan polimerek, amelyek ionos funkció csoportokat tartalmaznak; a funkció csoportok töltése kationokkal van semlegesítve és így gömbszerű asszociátumok jönnek létre. Az asszociátumok közel gömb alakúak: belül található az ionomer centrum és kívül a polimer-oldalláncok. A csillag alakú ionomerek szintézisét a következő reakcióséma mutatja be:



Kutatásaink célja a könnyen hozzáférhető és olcsó Ecetsav/Lewis sav iniciátorok által kiváltott élő kationos polimerizációval, 1000-3000 g/mol móltömeg-eloszlású poliizobutilén előállítása volt:

Az élő kationos polimerizáció kriogén és vízmentes körülményeket igényel, ezért a polimerizációs kísérleteket dry-boxban végeztük. A reakcióelegyek különböző mennyiségű iniciátort és elektrondonort tartalmaztak. A képződött polimereket szárítottuk, többszöri feloldással és kicsapással tisztítottuk, majd a mintákat méret-kiszorításos kromatográfiával vizsgáltuk.  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiával állapítottuk meg a képződött polimerek funkcionálisitását. A dehidrohalogénezett polimereket acetil-szulfáttal reagáltattuk és az előzőekben leírtak alapján vizsgáltuk. Az így előállított szulfonil-csoportot tartalmazó polimerek kiindulási anyagai az általunk vizsgálni kívánt ionomereknek..

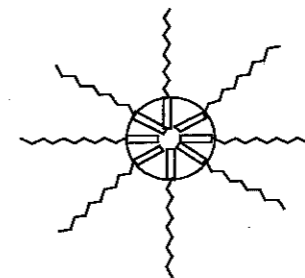
## Polisztirol-poliizobutilén blokk-kopolimerek vizsgálata fényezés fotometriával

Készítette: Szilágyi László  
 KLTE, Alkalmazott Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

A kemény-lágy típusú diblokk-kopolimerek gyakorlati jelentőségét az adja, hogy felhasználhatók motorolajok viszkozitás-indexének javítására. Ennek a hatásnak az oka a motorolajokban létrejövő micellák képződése. A folyamat tanulmányozására hexánban, egy a motorolajokhoz hasonló tulajdonságú oldószert használtunk. A kísérleteket polisztirol-poliizobutilén (PS-PIB) diblokk-kopolimerrel végeztük, ezen típusú blokk-kopolimer esetén a mikrofázisszeparáció úgy valósul meg, hogy a kemény PS szegmens belső magot alkot, mivel nem oldódik a hexánban, a lágy PIB-szegmens pedig ún. karokat képez.

Célunk a PS-PIB diblokk-kopolimerekből hexánban képződött micellák alakjának, méretének, méreteloszlásának, aggregációs számának és a karok számának meghatározása volt. A vizsgált PS-PIB diblokk-kopolimerek PS szegmensmérete 5000-15000 g/mol között változott. Dinamikus (DLS) és sztatikus (SLS) fényezés mérésekkel meghatároztuk a hexánban képződött micellák méretét, méreteloszlását (polidiszperzitás = 0,11), az effektív átmérő és a diffúziós állandó koncentrációfüggését (a vizsgált tartományban mindkettő független a koncentrációtól), kiszámítottuk az aggregációs számot és a karok számát, illetve meghatároztuk a micella kemény magjának méretét. Ezekből az eredményekből gömbszerű micellák képződésére következtítettünk.



További célkitűzésünk, hogy megvizsgáljuk a különböző oldószerek és oldószerkeverékek, valamint a hőmérséklet hatását a képződött micellák méretére és alakjára.

## Kadmium, ólom, króm extrakciójának tanulmányozása EDTA-val talajokból

Készítette: Juhász Krisztina és Lajos Ágnes  
Bessenyei György Tanárképző Főiskola, Kémia Tanszék

Témavezető: Hargitainé dr Tóth Ágnes

A talaj nemcsak környezetünk fontos része, hanem egyik legértékesebb nemzeti kincsünk, amelyet féltünk, óvnunk kell. A nehézfémek a legveszélyesebb szennyezők közé tartoznak. Megkötődésük folyamata már jól tanulmányozott, talajból való távozásukról, deszorpciójukról, extrakciójukról viszont kevesebb ismerettel rendelkezünk.

Célul tűztük ki néhány nehézfém (Cd, Pb, Cr) extrakciós folyamatának kinetikai jellegű tanulmányozását. A talajokat (öntés réti talaj, Tiszavasvári és mészlepedékes csernozjom, Tiszalök)  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/g nehézfémrel szennyeztük. Extrahálószerként EDTA-t alkalmaztunk, amely sok fémmel stabilis komplexet képez. A fémek meghatározása AAS módszerrel történt.

Először megvizsgáltuk, hogy a kísérleti idő alatt 2 és 12 pH között mennyi nehézfém vonható ki. A kinetikai kísérleteket a kiválasztott optimális pH-n végeztük el. A reakcióidő 0.5 perc és 3 nap között változott. Az ólomnál és a kadmiumnál a nehézfém csaknem teljes mennyisége eltávozott. A bonyolult folyamatokat jól lehetett jellemezni két párhuzamos, egy gyors és egy lassú reakciócsoporttal. Meghatároztuk a reakciósebességi állandókat. Ezzel szemben a króm extrakciója nagyon lassú és kismértékben lejátszódó folyamat volt.

## Pb<sup>2+</sup>-ionok megkötődésének vizsgálata Ca-montmorilloniton IR-spektroszkópiával

Készítette: Bészeda Mária  
KLTE, Izotópalkalmazási Tanszék

Témavezetők: Dr. Nagy Noémi és Dr. Kónya József

A Ca-montmorillonit/Pb<sup>2+</sup> határfelületi reakciója pH-függésének tanulmányozása lehetővé teszi annak meghatározását, hogy pl. a savas esők hogyan befolyásolják a talaj ólom megkötését.

A montmorillonit a bentonit fő alkotórésze; három réteges szilikát: 2 tetraédes SiO<sub>4</sub>-szilikát síkháló között egy oktaédes szerkezetű AlO(OH) réteg található. A természetes ásványokban az Al<sup>3+</sup>-t részben Fe<sup>2+</sup>, a Mg<sup>2+</sup>-t Fe<sup>2+</sup> helyettesítheti. Az oktaédes rétegben a központi Al<sup>3+</sup>-t részben hasonló méretű, de kisebb töltésű ion (Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) helyettesíti, így a felületen állandó negatív töltés alakul ki, amelyet a rétegek között elhelyezkedő kationok (pl. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) egyenlítenek ki. A negatív töltésű felületen kationok kötődhetnek meg ionszere folyamatokban.

Az izomorf helyettesítésből adódó állandó töltések mellett kis mértékben (8-10%-ban) a töltést a változó töltésű helyek is befolyásolják. A változó töltésű helyek létrejötte azzal magyarázható, hogy a rácscsúli  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  és  $\equiv\text{Al}-\text{OH}$  csoportok az oldat kémhatásától függően protonálódnak, ill. de-protonálódnak.

Az Pb<sup>2+</sup>-ion nagyméretű, kis elektronegativitású, könnyen polarizálható, soft karakterű ion. Vegyületi kovalens jellegűek, vízben alig oldódnak. Üres d-pályája miatt elektron-akceptor. A különböző anionokkal képzett komplexei vízben jól oldódnak. Az Pb-organikus vegyületek rendkívül toxikusak, az élő szervezetben könnyen felhalmozódnak. A környezetet jelentősen szennyezi az PbEt<sub>4</sub>, amit kopogásgátló benzinadalekként alkalmaznak.

Az agyagásványon az ólom kétféle mechanizmussal kötődhet meg. Ionszere-folyamatban az ionszerelő tulajdonságú anyagokon kötött kation helyére lép be, miközben a megfelelő kation oldatba kerül. Az így kötődő ólom lazán kapcsolódik, könnyen lecserélhető. pH > 6 estén az agyagásványok felületén specifikus adszorpcióval kötődik meg, amely irreverzibilis.

A változó töltésű helyeken való megkötődés vizsgálatát különböző 2.62-7.37-es pH-k között végeztem.

A Ca-montmorillonit szuszpenzió pH-ját perklorssavval állítottam be; félórai kevertetés után leszűrtem a szuszpenziót. A Ca-montmorillonitról (száradás után) IR-felvételeket készítettem.

Ugyanilyen módon  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú ólom-tartalmú montmorillonit-szuszenziót le-szűrve, az ólmos montmorillonitról is felvettem az IR-spektrumokat.

A változó töltésű helyeken megkötött Pb<sup>2+</sup>-ion jelentősen befolyásolja a montmorillonit szerkezetét. Az irodalom szerint a változó töltésű helyeken történő Pb<sup>2+</sup>-ion megkötődés pH = 5 után válik jelentőssé, hiszen ezután a pH-érték után következhet be a rácscsúli OH-csoportok H<sup>+</sup>-ion leadása és a Pb<sup>2+</sup>-ion megkötődése. A kapott spektrumok és a Ca-montmorillonit spektrumának összehasonlításából adódó változásokból feltételezhető, hogy a Pb<sup>2+</sup>-ionok bizonyos hányada a változó töltésű helyeken kötődik meg. Erre utal 2920 cm<sup>-1</sup> körül az  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ,  $\equiv\text{Al}-\text{OH}$  és az  $-\text{Al}(\text{OH})_2$  rezgések eltűnése és a szilikát váz módosulása 800-1200 cm<sup>-1</sup>-nél. A kristály-szerkezetben lévő víz O-H rezgéseit és a rétegek közötti víz O-H rezgéseit vizsgáltam 3700 cm<sup>-1</sup> illetve 3450 cm<sup>-1</sup>-nél.

Méréseim szerint a kötött víz mennyisége a pH változásával állandó a tiszta Ca-montmorillonitban és az ólom megkötődése után is. Ebből következik, hogy a Pb<sup>2+</sup>-ionok nem a kristályszerkezetben kötődnek meg.

A rétegvíz mennyisége azonban jól láthatóan csökken az ólom megkötődésekor a tiszta Ca-montmorillonit-hoz képest, mivel az ólom a rétegek közötti vizet kiszorítja, lévén nagyobb ion, kisebb hidratációs szférával rendelkezik, mint a Ca<sup>2+</sup>-ion. A rétegvíz mennyisége a pH növekedésével az Pb-tartalmú montmorillonitban és a tiszta Ca-montmorillonitban is nő, mivel a megkötött ionok száma is növekszik. Alacsony pH-kinál ugyanis a Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>-ionokat kiszorítja a H<sup>+</sup>-ion.

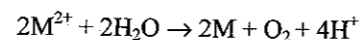
Az Pb<sup>2+</sup>-ion megkötődésének mechanizmusa a változó töltésű helyeken még nem ismert; a nagyfokú adszorpció irreverzibilis megkötődésre utal.

Készítette: Hegyi Judit  
VE, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: dr. Horváth Ottó

A szennyvizekben előforduló, fotokémiailag átalakítható nehézfémionok eltávolítására gyakran alkalmazzák a fotoaktív félvezetőket (pl. TiO<sub>2</sub>-ot). Működésük alapja a fotogerjesztés hatására képződő elektron - lyuk pár erőteljes redukáló-oxidáló hatása. Az oxidáló hatást elsősorban szerves anyagok (pl. klórozott fenolszármazékok) elbontására használják.

A fotoindukált redukció túlnyomórészt szennyező fémionok leválasztását teszi lehetővé. Ekkor az oxigén jelenléte csökkenti a hatékonyságot, mert a redukciójával képződő peroxidgyökök nagyon oxidatívak. Oxigénmentes közegben (M<sup>2+</sup> fémiont tekintve) ha a



bruttó reakció szabadentalpiaváltozása ( $\Delta G^0$ ) negatív a fotoaktív félvezető alkalmazásával fotokatalitikus rendszer valósítható meg. Ez csak nagyon pozitív redoxipotenciálú fémeknél (pl. Hg) fordul elő, melyek standard redukciós potenciálja pozitívabb az O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O párénál (ami természetesen pH-függő). Ekkor a fény csupán az aktiválási energiáját legyőzésére szolgál. Pozitív  $\Delta G^0$  esetén fotoszintetikus folyamatról beszélünk, amikor a fény a termodinamikailag kedvezőtlen állapotba hajtja a rendszert. Ekkor levegőmentesített oldatban is a képződő oxigénnel a félvezető felületén levált fém vizontreakcióban újra oxidálódik. Noha ez a folyamat gyakran kinetikailag lassú, erősen csökkenti a leválasztás hatékonyságát. Megfelelő lyukbefogó (D) alkalmazásával azonban az

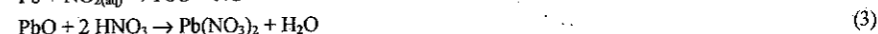


reakció már fotokatalitikus lesz. Ilyen célra alkalmasak pl. különböző alkoholok. Ezek jelenléte még levegős oldatban is nagy hatékonyságot eredményez, s növeli az eredetileg is fotokatalitikus reakciók sebességét. Munkám során Bi(III), Cu(II), Hg(I,II) és Pb(II) fotokatalitikus leválasztását vizsgáltam TiO<sub>2</sub>-on alkoholok jelenlétében, elsősorban oxigénmentesített oldatokban. A leválasztások hatékonysága jó összhangot mutatott a fémek redukciós potenciáljával. A fotoindukált redukció eredményességét az elektrondonorként alkalmazott alkoholok típusa is jelentősen befolyásolta.

Készítette: Csajbók Éva  
KLTE, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Országh István

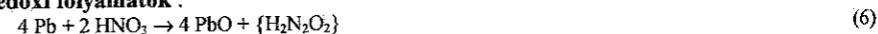
Az ólom salétromsavas oxidálása és oldása népszerű tankönyvi példa annak bemutatására, hogy a salétromsav előbb nitrogén-oxidok keletkezése mellett oxidálja a fémólmot (1,2), majd a szokásosan alkalmazott salétromsav koncentrációknál és viszonylag magasabb reakció hőmérsékleteken gyorsan feloldja (3).



A nitrogén-monoxid és nitrogén-dioxid keletkezéséhez többek között az alábbi reakcióutak vezetnek:



Tapasztalataink szerint azonban kisebb salétromsav koncentrációk, illetve alacsonyabb reakció hőmérsékletek mellett előtérbe kerülnek a tankönyvek által nem említett, dinitrogén-oxid fejlődéshez redoxi folyamatok:



Ekkor ugyanis az erős oxidálószer salétromsav a viszonylag lassú (1) reakcióban keletkezik, majd a gyors (7) reakcióban oxidál, miközben H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vá redukálódik és N<sub>2</sub>O keletkezik; vagyis a HNO<sub>2</sub> nem tud feldúsulni.

Demonstrációs kísérleteink célja az, hogy felhívják a figyelmet erre a köztudatban nem szereplő, ám fontos reakcióútra. Kísérleteink viszonylag egyszerű eszközökkel elvégezhetőek, illetve hamarosan megfelelő minőségű felvételeken is hozzáférhetővé válnak.

Tapasztalatainkat az alábbi táblázatban foglaljuk össze:

	0,1 M 0,6%	2 M 12%	2,8 M 16%	14,3 M 65%
25 °C	-----	gáztér színtelen folyadéktér színtelen oldódás lassabb	gáztér színtelen folyadéktér színtelen	gáztér színtelen, levegő hatására barna folyadéktér sárgás
50 °C	-----	gáztér színtelen folyadéktér színtelen	gáztér színtelen, levegő hatására barna folyadéktér színtelen	gáztér barna folyadéktér barnássárga
80 °C	gáztér színtelen folyadéktér színtelen oldódás lassabb	gáztér barna folyadéktér színtelen	-----	-----

A salétromsavas fémoxidálás és oldás kiváló példa azokra a reakciórendszerekre, amelyekben a reaktánsok azonos mólaránya, de eltérő koncentrációi mellett lényegesen eltérő termék-mólarányt és -koncentrációt kapunk.



## Új eljárás kidolgozása a denitrifikációs kinetika vizsgálatára

Készítette: Plósz Benedek  
BME, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Jobbágy Andrea

A denitrifikációs kinetika és reakcióutak vizsgálatának fontosságát egyrészt a napjainkban kiemelt helyen kezelt környezetvédelmi fejlesztések, másrészt -mikrobiológiai szempontból - a denitrifikáló baktériumok mindezidáig nem megfelelően tisztázott reakciókinetikai tulajdonságai adják, mely témák természetesen szorosan kapcsolódnak egymáshoz. Környezetvédelmi vonatkozásban, a szennyvíztisztítás során a jelenlévő nitrát hatékony eltávolításában fontosak az optimalizációs vizsgálati eljárások. A denitrifikáció folyamatában anoxikus térben történik a nitrát mikroorganizmusok által, elektron-akceptorként való felhasználása és nitrogén gáz formájában történő eliminálása. Ezen anoxikus tér megfelelő biztosítása mind a kísérleti, mind pedig a felhasználási fázisban problémát jelent. Az elméleti alapok és gyakorlati tapasztalatok alapján egyértelműen megállapítható, hogy a beoldódó oxigén az anoxikus reakciók lejtésének irányát és sebességét egyaránt befolyásolhatja. Ennek ellenére ezen biodegradációs folyamatok laboratóriumi méretű kinetikai vizsgálatára és ezúton az oxigén beoldódás hatásának üzemi méretű előrejelzésére mindmáig nem dolgoztak ki megfelelő kísérleti eljárást.

TDK tevékenységem során a BME Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszékén, oxigénmentes mikrobiális környezet biztosítására kifejlesztett eljárás alkalmazásának feltételeit dolgoztam ki ill. tanulmányoztam összehasonlító kísérletekben. A módszer lényegében egy hengeres - dugattyúval ellátott - légtérrel nem rendelkező, újszerű kialakítású, ún. "no head-space" reaktor alkalmazásán alapul. A mintavétel a kevert reaktor alsó hányadából, a dugattyú szintjének csökkentésével történik. Ezáltal elkerülhető a levegő oxigénjének üzemeltetés ill. mintavétel során történő - ellenőrizhetetlen mértékű - bejutása a kísérleti rendszerbe.

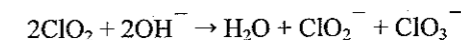
Vizsgálataim során minden esetben három, eltérően kialakított kísérleti berendezést üzemeltettem egyidejűleg. Egyet hagyományos, keveréssel, lefedés nélkül, a másodikat úszófedéllel és a mintavételt lehetővé tevő nyílással, míg a harmadikat a kidolgozandó kísérleti eljárással. A vizsgálatokhoz a Délpesti Szennyvíztisztító Telep befolyó szennyvizét és eleveniszap biomasszáját használtam fel. Az alkalmazandó biomassza koncentrációját előkísérletekben állapítottam meg. A kapott eredmények alátámasztották azt a feltevést, hogy a nitráttávolítás hatékonysága függ a kísérleti berendezés kialakításától. Megmutatkozott ugyanakkor, hogy az eltérések mértéke jelentősen függ a biodegradációs folyamat komponenseinek (szubsztrát, nitrát és mikroorganizmus) koncentrációjától. A kifejlesztett, No Head-Space Reactor igen széleskörű alkalmazásra tarthat számot az anoxikus és anaerob reakciók tanulmányozásában.

## A klór-dioxid hidrolízise lúgos közegben

Készítette: Körtvélyesi Zsolt  
KLTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: dr. Fábrián István

A klór-dioxid napjainkban egyre nagyobb gyakorlati jelentőségre tesz szert (pl.: fehérítés, ivóvíz fertőtlenítése), így reakcióit az utóbbi időben behatóan tanulmányozzák. Az általunk vizsgált reakció, a lúgos hidrolízis sztöchiometriája igen egyszerű:



Kinetikai szempontból a reakció összetett, korábbi munkákban többféle sebességi egyenletet közöltek. A legegyszerűbb sebességi egyenlet szerint a reakció másodrendű klór-dioxidra és elsőrendű hidroxid-ionra nézve (H. Taube *et al.* *JACS.* 1949., 71, 3330; W. Bray *Z. anorg. allgem. Chem.* 1906., 48, 217):

$$\frac{-d[\text{ClO}_2]}{dt} = k[\text{ClO}_2]^2[\text{OH}^-]$$

Más szerzők ennél sokkal bonyolultabb kinetikai egyenletet közöltek. Célunk a korábbi irodalmi adatokban található ellentmondások feltárása.

Az egyik reaktáns (a klór-dioxid), illetve az egyik reakciótermék (a klorit) is fényelnyelő, ezért fotometriás módszerrel a reakció jól követhető. A méréseket 11.2-12.6 közötti pH-tartományban végeztük, 1 M NaClO<sub>4</sub> ionerősség mellett.

A 200-800 nm közötti tartományban az adatok kiértékelését az alkalmazott fotométer faktor analízisen alapuló programját használva végeztük el. Ekkor a 280-300 nm tartományban egy további fényelnyelő részecskére utaló eredményt kaptunk. Az adatok részletesebb elemzése során kiderült, hogy szisztematikus hibáról van szó, ami a program által használt matematikai módszerből ered. A továbbiakban gyorskinetikai módszerekkel is igazoltuk, hogy ebben a hullámhossz-tartományban fotometriás adatok alapján köztitermék képződése nem igazolható.

Tanulmányoztuk a reakció pH-függését és megállapítottuk, hogy a reakció az említett egyszerű kinetikai egyenletekkel nem írható le.

További munkánk elsődleges célja a reakció részletes mechanizmusának feltárása.

## Egy új oxidatív elődegenerációs eljárás PVC környezetvédelmileg előnyös lebontásához

Készítette: Szakács Tibor

ELTE, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék; MTA KKKI

Témavezető: Dr. Iván Béla

Napjainkban szerte a világon nagy problémát okoz a poli(vinil-klorid) (PVC) hulladék kezelése, mivel magas hőfokú égetése során rákkeltő anyagok, dioxinok is felszabadulhatnak. Ennek a problémának a megoldása lehet egy olyan oxidatív elődegradációs eljárás, amely a PVC környezetvédelmileg előnyös lebontásához vezetne.

Degradációs kísérleteinket ipari PVC-vel végeztük az iparban alkalmazott adalékanyagok dioktil-ftalát (DOP) lágyító és ólom-sztearát (PbSt<sub>2</sub>) stabilizátor jelenlétében nitrógen ill. oxigén atmoszférában 200°C-on. Megállapítottuk, hogy a DOP-ban oldott PVC degradációja másképpen zajlik termikus illetve termooxidatív körülmények között. Ugyannyi ideig végezve a degradálást a termooxidatív körülmények sokkal több láncszakadást indukáltak, mint amit termikus degradáció során észleltünk.

Megvizsgáltuk, hogy milyen hatása van az PbSt<sub>2</sub> stabilizátornak akkor, ha hosszú ideig van a PVC kitéve magas hőmérsékletű degradációnak. 6 óra degradációs idő után az azonos atmoszférában degradált stabilizátort tartalmazó illetve stabilizátort nem tartalmazó minták molekulatömeg-eloszlásai közel azonosak. Ebből arra következtethetünk, hogy a PbSt<sub>2</sub> stabilizátor nem képes a PVC DOP-os oldatban lezajló degradációja során a láncszakadást megátolni.

Oxigén atmoszférában stabilizátor jelenléte nélkül különböző időkig degradáltuk a mintákat a láncszakadás kinetikájának vizsgálata céljából. Kiszámítottuk a 100 monomer egységre jutó láncszakadások számát, és azt találtuk, hogy a láncszakadás állandó sebességű folyamat, melynek sebességi állandója  $4,4 \cdot 10^{-7}$  1/s. Ez egyértelműen arra utal, hogy a PVC láncok szakadása a polimer molekulatömegétől és a termooxidatív degradáció mértékétől független folyamatként zajlik a vizsgált degradációs idő tartományban.

A munkánk során nyert felismerések hasznos segítséget nyújthatnak a PVC hulladékok problémájának megoldásánál, és eredményeink felhasználásával sikerülhet egy olcsó és könnyen alkalmazható elődegradációs eljárást kifejleszteni. Az oxidatív módon elődegradált PVC elégetése ugyanis várhatóan nem vezet rákkeltő anyagok képződéséhez.

## A klór-benzolok oxidatív lebontása króm-tartalmú zeolit- és oxidkatalizátorokon

Készítette: Hegedűs Márta és Kun Éva

JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: dr. Halász János

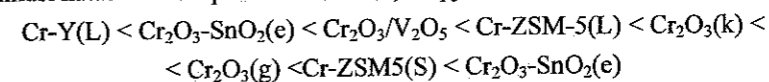
A környezetünket szennyező, a biológiai rendszereket károsító, ám a civilizáció fejlődését elősegítő szerves komponensek, pl. a halogénezett szénhidrogének alkalmazása igen széles körben elterjedt. Fizikai és kémiai tulajdonságaik kedvezőek, ezért nagy mennyiségben használják a gyakorlatban. Felhasználásukat követően ártalmatlanításuk leghatásosabban katalitikus oxidációval történhet. Ehhez olyan aktív és stabil katalizátorok előállítása szükséges, melyeken a szennyezőanyagok gyorsan és teljesen oxidálódnak.

Munkánk célja az illékony szerves vegyületek környezetszennyező hatásának elemzése; a klór-benzolok katalitikus oxidációjának tanulmányozása króm-tartalmú oxid- és zeolitkatalizátorokon az optimális reakciókörülmények meghatározása céljából.

A króm-oxid alapkatalizátorokat lassú [gél, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g)] és gyors [kristályos, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(k)] lecsapásos módszerrel állítottuk elő; a keverékkoxidokat (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>) szilárd fázisú reakcióval (k) vagy együttelecsapással (e) nyertük, de az alapoxidot hordozóra (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) is felvittük. A módosított zeolitokhoz szilárd- (S), illetve folyadékfázisú (L) ioncserével jutottunk NaY(FAU) és H-ZSM-5 alapzeolitokból kiindulva. A klór-benzolok levegővel megvalósított oxidációját áramlásos rendszerben vizsgáltuk, 350–600 °C hőmérséklettartományban.

A katalizátorminták fizikai-kémiai vizsgálata bizonyította, hogy a szerkezet az ioncseré-folyamatok során nem sérül. A katalizátorok stabilitására, élettartamára kapott eddigi adatok bizonyos minták esetén kedvezőek, de nem elégségesek a gyakorlati alkalmazáshoz.

A klór-benzolok oxidációja során, 500 °C hőmérsékleten kapott eredmények (konverzió, lebomlási hatásfok és kapcsolási reakciók) alapján az alábbi aktivitási sor állítható fel:



A reakciókörülmények hatását tanulmányozva bizonyítottuk, hogy a klór-benzolok katalitikus oxidációja már 550 °C-on megvalósítható, sztöchiometrikus mennyiségű levegővel. Megállapítottuk továbbá, hogy az aromás klórszármazékokat tartalmazó hulladékok oxidatív lebontására katalizátorként elsősorban Cr-ZSM-5(S) és Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(e) jöhet számításba.

## Katalitikus oxidáció alkalmazása a környezetszennyező anyagok lebontásában: a klór-benzol oxidációja ZSM-5 zeolitokon

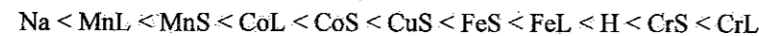
Készítette: Tóth Erika  
JATE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Halász János

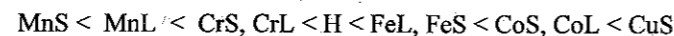
A klórtartalmú szerves vegyületeket kedvező kémiai és fizikai tulajdonságaik vagy bizonyos élő szervezetekre gyakorolt mérgező hatásuk következtében nagy mennyiségben gyártják. A felhasználás szempontjából kedvező stabilitás azonban veszélyes környezet-szennyezést jelent, ugyanis a környezeti elemek közvetítésével vagy a táplálékláncban felhalmozódva ezek az anyagok az emberi szervezetbe jutva károsító hatást fejtenek ki. Ártalmatlanításuk kémiai lebontással lehetséges, azonban a termikus oxidáció a szokásos körülmények között (900-1000°C) dioxinok és PCB-k keletkezéséhez vezet; így a biztonságos égetéshez 1200°C fölötti hőmérsékletet kell alkalmazni, ami műszakilag bonyolult és gazdaságtalan. Ezért célszerű a katalitikus oxidáció, melynek alapkövetelménye az aktív és stabilis katalizátor kifejlesztése, továbbá az optimális reakciókörülmények meghatározása.

Munkánk célja az illékony szerves vegyületek (VOC) környezetszennyező hatásával kapcsolatos legfontosabb adatok bemutatása, ezen belül a klór-benzolok alkalmazását és lebontását elemeztük. Tanulmányoztuk a klór-benzol, mint modellvegyület oxidációját is a feltehetően katalitikus aktivitással rendelkező átmenetifém-tartalmú ZSM-5 zeolitokon.

A katalizátorok szerkezetét és stabilitását fizikai-kémiai módszerekkel jellemeztük és megállapítottuk, hogy mérési körülményeink között a szerkezet nem sérült. A katalitikus vizsgálatok során kapott eredményekből meghatároztuk a ZSM-5 minták aktivitási sorrendjét:



A mérések alapján továbbá adatokat nyertünk az optimális reakciókörülmények meghatározásához, ill. követni tudtuk a kapcsolási reakciókat, melyek mértéke a következők szerint nő:



A jellemző tulajdonságokat tekintve megállapíthatjuk, hogy a klór-benzolok oxidációját a vizsgált katalizátorok közül elsősorban Cr-ZSM-5-ön érdemes lejátszatni, de a Fe-tartalmú minta is érdekes. Az eredmények alapul szolgálnak a klór-benzolok katalitikus oxidációjának részletes vizsgálatára, a későbbiekben pedig pl. a garéi hulladék környezetbarát "megsemmisítésére" is

## Biodegradábilis uretánok szintézise

Készítette: Bodnár Ildikó  
KLTE, Alkalmazott Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Borda Jenő

Az Alkalmazott Kémiai Tanszéken évek óta foglalkoznak egyrészt politejsav, másrészt uretán típusú vegyületek előállításával. Napjainkban környezetvédelmi szempontból egyre fokozódó jelentősége van a biodegradábilis makromolekuláknak. Az uretán típusú vegyületekről közismert, hogy nem testidegenek és biológiailag lebonthatók.

Ez adta az ötletet, hogy politejsavat izocianát segítségével uretánra alakítsunk. Közismert, hogy az izocianátok reakcióképes vegyületek, reagálnak minden aktív hidrogént tartalmazó vegyülettel, így a hidroxil- illetve karboxil-végű politejsavval is. Izocianátként elsősorban a BORSODCHEM Rt. által gyártott MDI-t (4,4'-difenilmétán-diizocianát) használtunk. Elvileg egy lineáris láncú polimer alakul ki uretán és savamid kötésekkel. Gondot jelenthet az, hogy az izocianát fölöslege képes reagálni a láncban lévő aktív hidrogénekkel, ami a polimer térhálósodását okozza. A cél csak lineáris lánc létrehozása lehet, hiszen ettől várhatunk termoplasztikus tulajdonságokat (pl. fóliakészítés), legfeljebb ritka térháló megengedett, amikor elasztomer jellegű lesz a polimer.

Az irodalomban 1995 óta ismeretesek próbálkozások e témakörben. A közös jellemzője ezeknek, hogy toluilén- ill. hexametilén-diizocianátot használtak viszonylag drasztikus reakciókörülmények között, így a részleges térhálósodást nem tudták elkerülni.

Ennek megfelelően kísérleteinkben a reakciókörülmények optimalizálása játszotta a fő szerepet annak érdekében, hogy lineáris láncú uretánt állítsunk elő.

A következő paramétereket vizsgáltuk:

- a politejsav móltömege - hőmérséklet
- a politejsav-izocianát mólarány - reakcióidő
- oldószeres ill. oldószer nélküli reakció - katalizátor

Számos kísérlet elvégzése után sikerült előállítanunk a tervezett lineáris polimert. Sár-gásfehér por, amelynek lágyuláspontja: 245-250 °C. Szerkezetét igazolja az IR- és az NMR-felvétel. Móltömeget GPC-vel határoztuk meg. A linearitását bizonyítja, hogy DMFA-ban víztiszta oldódik és ez fényszórásos spektrofotometrián valódi oldatnak bizonyult.

## Huminsavak asszociációs viselkedésének vizsgálata gélkromatográfias módszerrel

Készítette: Galambos István  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: dr. Kiss Gyula

A huminanyagok természetes, makromolekuláris szerves vegyületek, melyek mindent jelen vannak a vizekben, talajban, üledékben és a legújabb kutatási eredmények szerint valószínűleg a légköri finom aeroszolban is. Fontos szerepet játszanak a nem-poláris szerves vegyületek transzportjában és környezeti sorsának alakításában. Kémiai heterogenitásuknak és polidiszperz természetüknek köszönhetően másodlagos kémiai szerkezetük pontosan nem ismert. Egyes feltételezések szerint a humin vegyületek oldatban kevert aggregátumokat vagy micellákat alakítanak ki, melyeket gyenge másodlagos kölcsönhatások tartanak össze. A huminsavakról abszolút molekulaméret eloszlásra vonatkozó és szerkezeti információ gélkromatográfias elválasztással és UV-VIS detektálással nem nyerhető egyrészt a gélkromatográfias elválasztás során fellépő másodlagos kölcsönhatások miatt, másrészt a vegyületek nem karakterisztikus spektruma miatt. Megoldás lehet a tömegspektrometriás (MS) detektálás, mert ezáltal minőségi és szerkezeti információ nyerhető. Electrospray ionizálás esetén azonban problémát jelent a huminsavak komplex jellege.

Feladatom huminsav modellvegyületek asszociációs viselkedésének vizsgálata volt Piccolo és munkatársai (1996) által elvégzett mérései alapján. Ők kutatásaik során megállapították<sup>1</sup>, hogy a huminsavak oldatban micelláris szerkezetűek, amely szerkezetet egyszerű szerves savakkal történő kezeléssel meg lehet bontani. Az így elaprózott molekulák már alkalmasak lehetnek az MS detektálásra. Piccolo és munkatársai a molekulaméret változást gélkromatográfiával követték nyomon. Kísérleti munkám során megvizsgáltam, hogy a retenciós idők növekedése valóban szerkezeti változásra utal-e, vagy a gélkromatográfias elválasztás sajátjaival magyarázható. A méréseket Waters Ultrahydrogel 120 géloszlopon 9,2 pH-jú borátpuffer eluenssel, UV és fluoreszcens detektálás mellett végeztem.

Megállapítottam, hogy a huminsavak szerkezeti változása szerves savas kezelésre a gélkromatográfias felvételek alapján nem bizonyítható, a retenciós idők növekedése az elválasztás során fellépő másodlagos hidrofób kölcsönhatással magyarázható.

<sup>1</sup> A. Piccolo, S. Nardi, G. Concheri, *Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography*, Chemosphere, Vol. 33, No. 4, pp. 595-602, 1996

## Kémiai modell készítése a talajalkotók felületén megkötött ionok jellemzésére

Készítette: Marosits Edit és Schummel Anett  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Földiné Dr. Polyák Klára

A természetben a szerves anyagok és különböző élőlények befolyásolják az egyes ionok koncentrációját. A szerves anyagok közül jelentős szerepe van a vas- és mangán-oxidoknak, melyek nagy fajlagos felületük, adszorpciós kapacitásuk révén a nehézfémionok koncentráció szabályozásában vesznek részt.

A fémionok adszorpcióját a hidrát oxidok/hidroxidok felületén többféle, egymástól nem független elmélettel közelítették meg. A folyamatok leírásához alkalmazott modellek két nagy csoportba oszthatók; az egyik az elektromos kettősréteg jelenlétével a másik pedig a kémiai folyamatokkal (ioncser, protonstóchiometria, ligandumcsere, komplexképződés) magyarázza az oxid/folyadék határán lejátszódó folyamatokat [1].

Kutatási munkánk során különböző talajmintákkal (agyagos, homokos, meszes) foglalkoztunk. A talajok szorpciós tulajdonságainak tanulmányozása során meghatároztuk a szilárd és folyadékfázis közti egyensúly beállításához szükséges időt, továbbá megvizsgáltuk az egyes paraméterek (pl. pH) változtatásának hatását.

A deszorpció modellezésére a speciációs vizsgálatok [2] eredményeit használtuk fel, melynek során megbecsültük a mobilis/karbonátos, Fe/Mn-oxidos, szerves/szulfidos és maradék fázisokhoz kötött ionok mennyiségét.

Kísérleti munkánk alapján úgy ítéljük meg, hogy az adszorpciós és a speciációs vizsgálatok eredményeiből következtethetünk a talajok, mint természetes összetett rendszerek fémionokkal szembeni viselkedésére. A mérési adatok segítségével modellszámításokat végezhetünk a talajalkotók adszorpciós-deszorpciós tulajdonságainak megismerése céljából.

### Irodalom:

1. Polyák K., Maixner J. és Hlavay J.: Magyar Kém. Foly., **99**, 264 (1993)
2. Ure, A.M., Ph. Queenauviller, H. Muntau and B. Griepnik: Inter. J. Environ. Anal., **51**, 135 (1993)

## Troposzférikus légköri finom aeroszol szerves vízoldható főkomponenseinek vizsgálata

Készítette: Sallai Mónika  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Dr. Gelencsér András

A troposzférában lejátszódó légköri folyamatok szempontjából jelentős a finom aeroszolrészecskék ( $d < 1 \mu\text{m}$ ) vizsgálata. Szórási és elnyelési tulajdonságaik révén befolyásolják a légkör sugárzásmérlegét és döntő szerepük van a felhő- és csapadékképződésben is. E részecskék vagy a litoszféra, hidroszféra vagy bioszféra alkotóiból fizikai, kémiai vagy biológiai folyamatok révén kerülnek a légkörbe, vagy gőzfázisú vegyületek kondenzációjával, majd termikus koagulációval keletkeznek. Légköri tartózkodási idejük több nap lehet, így hatásukat regionális léptékben fejtik ki. Az aeroszol mintákat egy magyarországi meteorológiai háttér-mérőállomáson gyűjtöttük, s feltételezhető, hogy a mintavétel idején és helyén közvetlen antropogén hatások nem érvényesültek. A minták vizes extraktumát különböző spektroszkópiai, kromatográfiai és anódos stripping voltametria módszerekkel vizsgáltuk, és jellemzőiket az előzetes mérések alapján kiválasztott huminsav standard-ekkel hasonlítottuk össze. A minta és a standard között tapasztalható nagyfokú hasonlóság alapján megbecsültük ezen vegyületek koncentrációját a finom aeroszolban és annak vízben oldódó frakciójában.

Az eredmények alapján arra következtettünk, hogy ezek az anyagok mind az összes, mind pedig a vízben oldódó szerves szén (70-80 %-ig) jelentős hányadát képviselik. A különböző mérésekkel kapott eredmények összehasonlítása arra utal, hogy a huminszerű makromolekulák közül valószínűleg a kisebb molekulatömeggel rendelkezők a jellemzőek.

### Irodalom

1. Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Gelencsér, A., Kiss, Gy., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H. C., Rosman, K., 1998: Inorganic, organic and macro-molecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmospheric Environment*, közlésre elfogadva.

## Vízoldható makromolekulák vizsgálata légköri aeroszolban kapilláris elektroforézissel

Készítette: Kutasi Hajnalka  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: dr. Krivácsy Zoltán

Az emberi tevékenység jelentős mennyiségű üvegházhatású gázt juttat a légkörbe. Az elmúlt évek tapasztalatai azonban azt bizonyítják, hogy a globális felmelegedés mértéke elmarad a várt értéktől. Ennek oka valószínűleg a légkörbe juttatott aeroszol részecskék koncentrációjának növekedése, melynek következtében csökken a felszínre érkező napsugárzás erőssége, megváltozik a felhők szerkezete, s ez hűtő hatást gyakorol a Föld éghajlatára. Az eddigi vizsgálatok alapján számos kutató azt a következtetést vonta le, hogy az aktív kondenzációs magvak (felhőképződés során) elsősorban szulfát részecskékből állnak. Az újabb légköri mérések azonban arra utalnak, hogy az aeroszol ösztömegeinek jelentős hányadát szerves anyagok alkotják és a szerves szénnek kb. fele vízoldható. Ez alapján feltételezhető, hogy a Föld éghajlatának befolyásolásában ezek a szerves vegyületek is fontos szerepet játszanak.

A szerves vegyületek vegyületsopronkénti azonosítása során kiderült, hogy az ily módon azonosítható egyedi vegyületek (pl. alkánok, alkoholok, karbonilvegyületek stb.) a legtöbb esetben az összes szerves szénnek csak néhány százalékát képviselik. Ebből az következik, hogy az aeroszol szervesanyag-tartalmának jelentős része olyan vegyület vagy vegyületsopron, amely egyedi molekulaként nem jellemezhető. Az aeroszol vizes extraktumának kromatográfiai és spektroszkópiai vizsgálata során kapott eredmények azt mutatják, hogy ezen vegyületek fizikai-kémiai viselkedése jelentős mértékben hasonlít a huminsavak fizikai-kémiai viselkedéséhez. Ez alapján valószínűsíthető, hogy a légköri aeroszol szervesanyag-tartalmának jelentős hányadát huminsavhoz hasonló viselkedésű polisavak alkotják.

Munkám során ezen polisavakat vizsgáltam térközi aeroszol- és ködmintákban egy, erre a célra még nem alkalmazott technikával, a kapilláris elektroforézissel. Céлом egyrészt az elektroforetikus viselkedés tanulmányozása, másrészt a fémionokkal (pl.  $\text{Cu}^{2+}$ -ionokkal) történő komplexképzés tanulmányozása volt. Eredményeim azt mutatják, hogy mind a köd, mind a térközi aeroszol nagy számú, különböző elektroforetikus mozgékonyaságú polielektrolit vegyületet tartalmaz. Ezen vegyületek egy részének elektroforetikus mozgékonyasága hasonló, míg a vegyületek másik részének a mozgékonyasága kisebb, mint a humin anyagoké. A légköri mintákban lévő makromolekulák a huminsavakhoz hasonlóan komplexképző tulajdonságúnak bizonyultak. Levegőkémiai szempontból a módszerrel nyert legértékesebb információ az, hogy a vízoldható polielektrolit vegyületek a köd és az aeroszol között kb. 50-50 %-ban oszlanak meg, s ez az arány megegyezik a szulfácionok megoszlási arányával.



## A lézerek biztonságos alkalmazása

*Készítette: Ovárdics Andrea  
JATE, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék*

Témavezető: Dr. Klebnitzki József

A lézereket széles körben alkalmazzák a műszaki és a tudományos életben, a gyógyászatban, a hadiiparban, sőt manapság a mindennapi életünkhöz tartoznak (CD-lejátszó, vokalód leolvasó, telekommunikáció, fénytechnikai eszközök, lézeres mutatópálca stb.).

Mivel a kis területre koncentrálható nagy energiájú vagy intenzitású lézersugárzás számos baleset okozója lehet, a lézerek használatához fokozott óvatosság, a biztonságtechnikai rendszabályok betartása szükséges.

A lézerekből származó veszélyeket nehéz általánosítani, minthogy azok a lézersugárzás hullámhosszától, intenzitásától, a megvilágítás időtartamától és a besugárzás helyétől erősen függenek. Természetesen a lézerbalesetek elsősorban a szemet érintik, mert ha a lézerefény a szembe kerül, azt a szaruhártya fókuszálja és viszonylag kis intenzitású fény is maradandóan károsítja a szemet. Erre számos tanulmány készült, behatóan tanulmányozták a szem spektrális átvezetési karakterisztikáját, az emberi recephártya pigmens epitéliumának és az érhártyának abszorpcióját stb. Ugyanakkor a nagy teljesítményű lézerefény a test egész felületén is okozhat égési sérüléseket és egyéb károsodásokat.

Különböző lézerek alkalmazására megadhatók olyan üzemeltetési eljárások és óvintézkedések, amelyekkel ezek a baleseti kockázatok csökkenthetők.

Ebben a dolgozatban bemutatom a lézerefény hatásait elsősorban arra koncentrálva, hogy milyen károsodás keletkezhet biológiai szövetekben. Ezután összefoglalom azokat az óvó rendszabályokat, amelyeket az Európai Közösség országaiban bevezettek a lézerek alkalmazásával kapcsolatban. Meghatározom azokat a biztonságtechnikai követelményeket, amelyek a JATE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék oktatói és kutatói laboratóriumában működő lézerek működtetésénél be kell tartani.

## Veszprém város környezeti állapotát bemutató multimédia program

*Készítette: Bíró Ádám, Gyurka Szabolcs, Kaposvári Zsuzsanna  
VE, Föld- és Környezettudományi Tanszék*

Témavezető: Síkné dr. Lányi Cecília

1995 tavaszán a Lovassy László Gimnázium néhány tanulója tanáruk vezetésével és a Veszprémi Sárkányrepülőklub segítségével környezetvédelmi célú kutató munkába kezdett. Célként a várost körülvevő kb. 42 négyzetkilométeres területen az illegális személtlerakóhelyek felkutatását és dokumentálását jelölték meg.

A munkának az adott különösen nagy jelentőséget, hogy a város ivóvíz készletét, amely kis mélységben a fedetlen karszt alatt helyezkedik el, leginkább a területen található számtalan kisebb-nagyobb hulladékhalom leszivárgó nedvei veszélyeztetik. A várost körülölelő szemétygyűrű felszámolása az egészségvédelem mellett idegenforgalmi és a lakosság komfort-, és közérzete miatt is kívánatos volna.

1996 őszére a motoros sárkányrepülő gépekkel lebonyolított légifelderítés és a terepbejárások után elkészült a 173 lerakóhely dokumentációja.

Veszprém Város önkormányzata a diákok által készített, több száz fényképpel és néhány videofelvétellel illusztrált jelentést megismerve határozatot hozott a felszámolási munka megkezdésére. Ezzel párhuzamosan az újratermelő ütemét lassító, a lakosságot tájékoztató, felvilágosító programsorozat is elindul, amelynek keretében a város iskoláiban és közintézményeiben bemutatandó vándorkiállítás is megvalósul. Ennek a kiállításnak a része lesz a város környezeti állapotát bemutató multimédia program is.

Dolgozatunkban a feltárt tényeket, a helyszíneken készült fényképeket, videofelvételeket, dokumentációt a multimédia adta változatos és hatásos eszközökkel dolgoztuk fel. Multimédia programunkat a MACROMEDIA cég DIRECTOR 5 multimédia fejlesztő rendszerével készítettük. A város környezeti állapotát bemutató multimédia programot szeretnénk sokakhoz eljuttatni. Célunk a vándorkiállításon és az iskolai környezetvédelemre nevelésen keresztül a szemléletváltás és a környezetvédelem szükségességére a figyelmet ráirányítani. Emellett a felszámolást végzők részére egy könnyen használható, a munka elvégzéséhez szükséges összes információt tartalmazó dokumentációt biztosítunk.