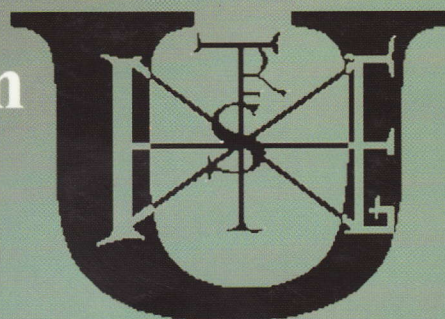




**XXV. Országos  
Tudományos  
Diákköri  
Konferencia**

**Kémiai és Vegyipari  
Szekció**

**Szent István Egyetem  
Gödöllő  
2001. április 10-12.**



Császma Ivett, V. évf. vegyész hallgató  
ELTE TTK

### Emberi agyminták nyomnyi szeléntartalmának meghatározására kidolgozott analitikai eljárások

Témavezető:  
Dr. András Erzsébet, egyetemi adjunktus, ELTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémia tanszék

Az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén évek óta folyik emberi agyminták vizsgálata. Feladatom a szelén meghatározása volt, melyet a magasabbrendű élőlények számára esszenciális elemnek tartanak. Különösen megnőtt az iránta való érdeklődés, amikor kiderült, hogy az igen magas mortalitású Keshan-betegséget a szelénhiány okozza. Az emberi agy szelénkoncentrációjának meghatározásával illetve az idegrendszeri betegségek hatására bekövetkező koncentrációváltozás vizsgálatával azonban eddig kevesen foglalkoztak.

A szelénkoncentráció meghatározására egy elválasztásmentes, megbízható analitikai eljárást kellett kidolgoznom. A neutronaktivációs analízis (NAA) biológiai minták mérésére ideális módszernek tűnik, azonban a szelén mérését számos probléma nehezíti meg. Egy viszonylag kis neutronfluxusú ( $\Phi: 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) reaktorban, mindössze 8 órás besugárzás és 16-20 órás mérési idő mellett sikerült a liofilizált agyminták 0,4-0,7 ppm-nyi szeléntartalmát k-faktoros standardizációval 8 %-os szórással meghatároznom. A számításokban a szelén 400,66 keV-os  $\gamma$ -vonalát használtam fel, melyre egy — a továbbiakban jól használható — k'-faktort is kiszámoltam.

Ugyanezen agyminták szeléntartalmát grafitkemencés atomabszorpciós (GF-AAS) módszerrel is megmértem, mely a NAA-hez képest gyorsan szolgáltat eredményeket. Több eljárás kipróbálása után a legjobb eredményeket a termikusan előredukált palládium módosító használata szolgáltatta. Az 1200 °C-on történő hamvasztással és 2200 °C-os atomizálási hőmérséklettel kapott mérési eredmények a NAA eredményeivel jó egyezést mutatnak. A GF-AAS mérések relatív szórása 1-10 % közötti.

A NAA adatok pontosságát Oyster tissue (NIST-SRM 1566a), a GF-AAS eredményekét Dogfish muscle (NRCC-DORM-2) nemzetközi referencia standard mérésével ellenőriztem.

Dési Eszter, Vegyész V. évf.  
ELTE-TTK

### Korszerű mintaelőkészítési eljárások robbanóanyag nyomok kimutatására

Témavezető: Dr. Torkos Kornél, egy. docens,  
ELTE-TTK, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

A robbanóanyagok analitikájának három fő területe a minőség-ellenőrzés, a gyártásuk, felhasználásuk során fellépő környezeti károkozás és a velük elkövetett bűncselekmények felderítése.

A napjainkban egyre növekvő számú a robbantásos bűncselekmények miatt szükséges a felderítés során alkalmazott analitikai módszerek fejlesztése, olyan új eljárások kidolgozása, amelyek gyorsan biztos adatokat szolgáltatnak az összegyűjtött robbantási maradékok alapján.

Munkám során egy olyan új módszer kidolgozása volt a célom, amely lehetővé teszi vizes extrakció alkalmazását. Egy ilyen módszer fő előnye, hogy a szerves oldószerekkel szemben jelentősen lecsökken az extrakció során kioldódó zavaró komponensek, mátrixalkotók száma. További előny, hogy nincs szükség nagy mennyiségű szerves oldószerre. Kevesebb komponens jelenlétében nagyobb biztonsággal azonosíthatók a minta egyes összetevői. Két módszert alkalmaztam robbanóanyagok dúsítására vizes oldatból:

szilárdfázisú extrakciót többféle patron felhasználásával (SPE)

szilárdfázisú mikroextrakciót (SPME).

Ezen kívül megvizsgáltam, hogy a szilárdfázisú mikroextrakció hogyan alkalmazható talajminták robbanóanyag tartalmának meghatározására folyadékos extrakció nélkül. Az elvégzett vizsgálatok során meghatároztam a módszer(ek) kimutatási határait és a dúsítás optimális körülményeit.

Az elvégzett kísérletek eredményei alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

A víz alkalmas extrahálószer robbanóanyagok kinyerésére.

A legérzékenyebb a szilárdfázisú extrakció, ami mennyiségi meghatározásra is kiválóan alkalmas módszer.

Rendkívül gyors módszer a szilárdfázisú mikroextrakció, kiválóan alkalmas sorozatmérésekhez, vagy tájékozódó mérésre. A szilárdfázisú mikroextrakció lehetővé teszi szilárd minták és vizes extraktumok közvetlen elemzését is.

### Mátrixhatások modellezése vízminták illékony szerves szennyezőinek meghatározásában

Témavezető:

Dr. Torkos Kornél, egyetemi docens, ELTE TTK, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

A környezeti mintákban előforduló mikroszennyezők mennyiségének pontos ismerete jelentősen befolyásolja a szükséges beavatkozások mértékét. Ez különösen igaz a talajvíz, szennyvíz és felszíni vízminták illékony szerves mikroszennyezői esetén. Ezen minták a meghatározni kívánt illékony szerves mikroszennyezőkön kívül egyéb anyagokat -oldott, ill. lebegő szerves és szervetlen összetevőket- is tartalmaznak, melyek hatással vannak a mért értékekre, és ezáltal a mérés pontosságára. Ezt a jelenséget nevezzük mátrixhatásnak.

Ezen mátrixhatások tanulmányozására modellkísérleteket végeztem. A környezeti vízminták mérésénél az Európai Unió ezirányú ajánlásaiban szereplő illékony szerves szennyezők közül 33 vegyületet vizsgáltam. Ismert koncentrációjú törzsoldat egyes részleteihez ismert mennyiségű modell anyagot adtam. A szervetlen lebegő anyagok modellezésére kvarc homokot, az oldott szerves anyag tartalom modellezésére répacukrot, az adszorbeálni képes lebegő anyagok modellezésére aktív szenet, az oldott szervetlen anyagok hatásának modellezésére pedig nátrium-kloridot használtam. A méréseket gőztér analízissel végeztem, szilárd fázisú mikroextrakciót alkalmazva.

A mérések eredményei az alábbiakban összegezhetők:

Az aktív szén, mint adszorbens már a legkisebb koncentráció ( $3,33 \text{ g/dm}^3$ ) esetén is az összes összetevőt oly mértékben adszorbeálta, hogy ezen mátrixhatás következtében a vizsgálni kívánt anyagokat a mintából nem lehetett kimutatni.

A homok, a cukor és a só az egyes vegyületekre különbözőképpen hat, és a hatás jellege alapján az általam vizsgált 33 vegyület különböző csoportokba sorolható.

A kisózás nem minden esetben növeli az extrakció határfokát.

### Alkohol - *O,O'*-dibenzoil-(2*R*,3*R*)-borkősav szupramolekuláris vegyületek termikus analitikai és röntgendiffrakciós vizsgálata

Témavezetők:

Dr. Pokol György, egyetemi tanár, BME VEK, Általános és Analitikai Kémia Tsz.

Dr. Kozma Dávid, posztdoktori ösztöndíjas, BME VEK, Szerves Kémiai Technológia Tsz.

Kassai Csaba, doktoráns, BME-VEK, Szerves Kémiai Technológia Tsz.

A *dibenzoil-(2*R*,3*R*)-borkősav* (DBBS) a "természetes" borkősav benzoilezett származéka, diasztereomer sóképzéses resolválásoknál ipari méretekben alkalmazott resolváló ágens. Megfigyeléseink alapján a DBBS jó komplexképző tulajdonsága lehetővé teszi bizonyos körülmények között a nem bázikus sajátságú anyagok (pl. alkoholok) optikai izomerjeinek, illetve sztereoiszomerjeinek elválasztását is szupramolekuláris diasztereomer vegyületek képződésén keresztül.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy alkoholok és fenolok egy csoportja hexánban szupramolekuláris vegyületet hoz létre DBBS-val. Munkánk során TG, DTG, DSC, EGD és termomikroszkópos vizsgálatokkal határoztuk meg a vegyületek termikus tulajdonságait.

Megállapítottuk, hogy a primer alifás alkoholok nem, míg a szekunder alifás alkoholok a 2-pentanolokig stabil vegyületet hoznak létre. A 2-pentanolok esetében a vegyületképződés 20%-30%-os enantioszelektivitással játszódik le, így lehetőség nyílik ezen alkoholok enantiomerjeinek komplexképzésen alapuló dúsítására.

A vizsgált ciklohexanol-származékok közül a 4-alkil-ciklohexanolok, a 2-halogén-ciklohexanolok, a 2-alkoxi-ciklohexanolok és a 2-alkil-ciklohexanolok egy csoportja nagy stabilitású szupramolekuláris vegyületet ad DBBS-val. TG vizsgálatok alapján elmondható, hogy a vegyületek alkoholtartalma közelíti az egykristály-röntgendiffrakcióval már korábban meghatározott királis alkohol-DBBS 1:1, illetve akirális alkohol-DBBS 2:1 értéket, de a polikristályos anyag ezen elméleti értéknél kevesebb alkoholt tartalmaz.

A vegyületek szerkezetét por röntgendiffrakcióval vizsgáltuk. A különböző alkoholok szupramolekuláris vegyületei esetében eltérő eredményeket kaptunk. Tehát a alkohol molekula tulajdonságai a vegyület stabilitását és szerkezetét egyaránt befolyásolják.

Eredményeink azt mutatták, hogy a DBBS-val történő szupramolekuláris vegyületképzés alapját képezheti ipari méretű resolválási eljárásoknak.

### Rezorcín[4]arén származékok vizsgálata piezoelektromos kémiai detektorok érzékelő anyagaiként

Témavezető:

Dr. Barkó György, tudományos főmunkatárs, VE, MK, Föld-és Környezettudományi tanszék

Vizsgálataink során módosított rezorcín(4)arén molekulák monorétegeivel készített piezoelektromos kémiai érzékelőket tanulmányoztunk. A kémiai érzékelőket széles körben alkalmazzák az élelmiszeripar, az egészségügy, a haditechnika és a környezetvédelem területén. A piezoelektromos hatás csak olyan ionos kristályszerkezetben figyelhető meg, ahol a rács elemi cellájában nincs inverziós centrum. A kvarckristály piezoelektromos tulajdonságát 852 K-ig megtartja. Szobahőmérsékleten az ún. AT-metszetű kvarckristály a legalkalmasabb piezoelektromos mikromérleg készítésére. Az így kimetszett kvarclemesz oszcillátor körbe kapcsolva felületnyíró mozgást végez. A kvarclemesz felületén bekövetkező tömegváltozás jól mérhető frekvencia csökkenést okoz a hozzákapcsolt oszcillátorban.

A szakirodalom áttanulmányozása után piezoelektromos kémiai érzékelőket készítettünk. A már korábban szintetizált rezorcín(4)arén származékokból 1mM koncentrációjú oldatokat készítettünk. Oldószerként etanol-kloroform 3:7 térfogatarányú elegyét alkalmaztuk. Az oldatokat 60°C-ra melegítettük, majd bemelegítettük a kvarckristályokat. Az oldatokat 13 órán keresztül 60°C-on tartottuk majd a 3 óra alatt szobahőmérsékletre hűtöttük. A detektorokat desztillált vízzel mostuk, majd szárítottuk. Az érzékelőket szárítás után üvegből készült mérőcellába helyeztük. Vívógázként T45 tisztaságú nitrogént alkalmaztunk, amelynek térfogatáramát szabályozóval állítottuk be. A vizsgált illékony szerves vegyületeket gázfecskeendővel juttattuk a vívógázba. Az érzékelőkhöz kapcsolt oszcillátorok frekvenciaváltozásait Peaktech 4100A típusú frekvenciamérővel mértük. Az oldószergőz hatására bekövetkezett frekvencia-csökkenéseket rögzítettük.

Méréseink eredményei szerint a négy különböző módon helyettesített rezorcín(4)arén származékkal készült érzékelő képes megkülönböztetni a hasonló polaritású, eltérő molekula szerkezettel rendelkező klórozott szénhidrogéneket. Az erősen poláris alkoholoknál, illetve apoláris szénhidrogének mintáinál nem tapasztaltunk megfelelő szelektivitást.

### Biogén alifás aminok kromatográfiás elválasztása dipoláris eluens alkalmazásával

Témavezető:

Dr. Hajós Péter, egyetemi docens, VE MK Analitikai Kémia Tanszék

A biogén aminok előfordulása és akkumulációja a természetben és az élő rendszerekben több forrásból fakad. Elsősorban az enzimek által katalizált aminosav dekarboxileződés nyomán primer aminok, másrésztől bakteriális úton poliaminok keletkeznek. Ezen vegyületcsoport erős farmakológiai hatású, fontos szerepet játszik a hormonális és karcinogén folyamatokban. Bár az aromás aminosavakból levezetett biogén aminoknak kiemelkedő fiziológiai jelentőségük van, fizikai-kémiai tulajdonságaiknak vizsgálata, analitikai elválasztásuk, meghatározásuk lehetősége kevésbé vizsgált szakterület, de napjainkban egyre inkább előtérbe kerül.

Munkánk során módszert dolgoztunk ki alkilaminok (metil-amin, etil-amin, trimetil-amin, trietil-amin, tripropil-amin) folyadékromatográfiás elválasztására, azonosítására. A vegyületek protolitikus tulajdonságait vizsgáltuk, így meghatározhatóvá váltak azok a pH intervallumok, amelyek az aminok kationos viselkedését biztosítják, és ezáltal kationkromatográfiás elválasztásukra adnak módot. Az egyes vegyületekre kiszámolt  $\Phi_{\text{minta}}$  vs pH függvények egyértelműen meghatározták a kromatográfiás eluens lehetséges pH értékét. Az ionkromatográfiás rendszerben savas hisztidin eluents alkalmaztunk. Az eluensre vonatkozó  $\Phi_{\text{eluens}}$  vs pH függvények alapján ugyanakkor a minták retenciója, s ez úton a kromatográfiás felbontás változtatható, mivel a csökkenő pH hatására a hisztidin 1 ill. 2 proton felvételére is alkalmas, s így a kationos eluens erőssége szabályozható. Az így alkalmazott ionkromatográfiás rendszer egyidejűleg ammónium, alkáli- és alkáliföldfém ionok analitikai elválasztására is alkalmas. Az eluens rendszer használatának további előnye, hogy az elválasztás utáni pH váltással (pH=7,5) az izoelektromos pont környezetében az aminosav eluens vezetése minimálissá válik, így a konduktometriás detektálás kedvezően alkalmazható. Meghatároztuk a kedvező felbontáshoz szükséges elúciós viszonyokat (koncentráció, pH), és megállapítottuk, hogy az alkilcsoport számának ill. hosszának növekedésével a retenció jelentősen megnő. A növekvő hisztidin eluens koncentráció ezt a hatást csökkenti.

### Gyógyszerek királis elválasztásának optimalizálása

Témavezető: Dr. Kilar Ferenc Egyetemi tanár, tanszékvezető, PTE, TTK,  
Analitikai és Szerkezeti: Kémia Tanszék

A ma használt gyógyszerek több mint 40%-a királis szerkezetű, körülbelül 12%-ukat tartják számon enantiomerként. Megállapították, hogy a legtöbb esetben csak az egyik enantiomer mutat gyógyszerhatást, a másik módosulatnak vagy nincs élettani hatása, vagy az is lehetséges, hogy mellékhatást mutat.

Ha a mellékhatás nem annyira erős, akkor is megváltoztathatja az anyagcserét, és ez a szervezet számára felesleges terhet jelent. Ezért fontos a különböző elválasztási módszerek fejlesztése és kibővítése, amely jelentős eredményt hozhat az enantiomer szelektív szintézisben és a királis elválasztásban.

Az enantiomerek királis elválasztásánál, mennyiségüket határozzuk meg. Pontos ismeretünk lesz arról, hogy melyik enantiomer milyen mennyiségben van jelen a gyógyszerben.

Az enantiomerek elválasztásánál, lényeges szempont, hogy az elválasztásukhoz szükséges idő rövid legyen. Az elválasztás optimalizálásának is ez a célja.

A HPLC mai modern analitikai módszer. HPLC-vel többkomponensű minták sokszor percek alatt is elválaszthatók, ezért is lehet alkalmas a királis vegyületek enantiomerjeinek elválasztására, és az elválasztás optimalizálására.

Munkám során a királis elválasztást OD-RH, és OJ-R oszlopon végeztem. A mintáim közül az MCC46 és MCC47 enantiomerjeit ezen a két oszlopon próbáltam meg elválasztani, és az elválasztást optimalizálni. Az MCC46 enantiomerjeinek elválasztását OD-RH oszlopon, az MCC47 enantiomerjeinek elválasztását OJ-R oszloponon sikerült optimalizálni.

A  $\beta$  blokkolók enantiomerjeit csak OD-RH oszloppal kíséreltem meg elválasztani, de ez nem minden esetben sikerült. Hat  $\beta$  blokkoló enantiomerjeinek elválasztását sikerült optimalizálni. A többi 11  $\beta$  blokkoló elválasztására egy másik oszlop (például: OD) valószínűleg alkalmasabb.

### Nem természetes aminosavak HPLC-s elválasztása királis antibiotikum alapú, Ristocetin A kolonnán

Témavezető:

Dr. Péter Antal, egyetemi docens, SZTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A természetben előforduló biológiailag fontos vegyületek többnyire királisak. Az enantiomerek eltérően reagálnak a biológiai rendszerekben, ezért szükséges, hogy az enantiomerek tiszta formában álljanak rendelkezésre. A racém keverékek előállítására azonban kevésbé költséges, így inkább a szintézis utáni elválasztás technika hatékonyságának kihasználásával igyekeznek tiszta sztereo izomerekhez jutni. Ilyen célra többek között elterjedten használják a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) módszereket.

A királis elválasztás három lehetséges módszere a kolonna előtti származékképzés királis származékképző reagenssel, királis mozgófázis adalékok és a királis állófázisok alkalmazása. A királis állófázisoknak többféle típusa ismert. Többek között ilyenek a ciklodextrin-, koronaéter-, ligandumcsere-lő-, királis polimer és a makrociklusos antibiotikum típusú fázisok.

Armstrong ismertette elsőként 1994-ben az általa kifejlesztett királis állófázisokat, melyek szilikagélhez kovalensen kötött makrociklusos antibiotikumokat tartalmaztak. Ilyen a makrociklusos glikopeptidek családjába tartozó Ristocetin A, amely a Chirobiotic R királis állófázis szelektormolekulája.

Dolgozatomban a nem természetes aminosavak közül fenil-alanin származékok és tetrahidro-izokinolin vázas vegyületek enantiomerjeinek az elválasztását végeztem el Chirobiotic R kolonnán, fordított fázisú és polár organikus módszerrel. A fordított fázisú módszernél a hőmérséklet illetve a szubsztituensek hatását vizsgáltuk az elválasztásra. Polár organikus módszernél vizsgáltuk, hogy a sav/bázis arány hogyan befolyásolja az elválasztást. Az általunk tanulmányozott vegyületek és módszerek mindegyikénél optimalizáltuk az elválasztás körülményeit.



### 5-S-ciszteininil-DOPA előállítás és kromatográfiai vizsgálata

Témavezető:

Prof. Dr. Kremmer Tibor, egy. tanár, Országos Onkológiai Intézet, Biokémiai Osztály

A rákbetegség egyéb formái között a bőr rosszindulatú daganatos megbetegedései, az ún. melanomák, a népegészségügy egyik súlyos problémáját képezik. A daganatos betegségek korai felismerésére és követésére különböző, a vérben, vizeletben, szövetmintákban kimutatható anyagcseretermékek (prekursorok, metabolitok), kulcsenzim aktivitások, stb. bioanalitikai meghatározását, ún. tumor marker vizsgálatokat alkalmaznak. Speciálisan a bőrdaganatok diagnosztikájában más markerek között (pl. S-100 protein) újabban a tirozin anyagcsere közti termékét, az 5-S-ciszteininil-DOPA-t (5-S-CD) mérik, amelynek igen alacsony (ng/dl) koncentrációja a vérben főleg a bőrdaganatok áttét-képződésének folyamatában a normális érték 10-1000-szeresére emelkedhet. Az Országos Onkológiai Intézetben az emberi vérszérum 5-S-CD koncentrációjának meghatározása a minta előkészítés folyamatát követően külső és belső standard vegyületekkel (5-SCD,  $\alpha$ -metil-DOPA) kalibrálva, fordított fázisú nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával (RP-HPLC) és elektrokémiai detektálással történik. A költséges és újabban a kereskedelmi forgalomban hozzáférhetetlen 5-S-CD referencia vegyület szintézisére és tisztítására gomba eredetű tirozinázzal DOPA-ból kiinduló enzimreakciót, illetve ioncserélő folyadékkromatográfiai eljárást alkalmaztunk. Az enzimreakció szobahőmérsékleten 2.5 óra alatt 50mM-os foszfát pufferben (pH 6,8) történt. A reakcióelegyet az irodalomban leírt körülményekhez képest kíméletesebben, egy újonnan kifejlesztett kationcserélő tölteten (Fractogel-EMD  $\text{SO}_3^-$ -650, Merck), lépcsőzetes sósav koncentráció gradiens elúcióval (0.1 - 0.5N HCl) 3-4 frakcióra választottuk szét. Az enzimreakció termékeit különböző összetételű oldószerkezegekben szilikagél és cellulóz rétegeken kromatografáltuk és UV-fényben detektáltuk. A tiszta 5-S-CD-t és izomerjeit UV, ill. NMR-spektrumaik, valamint a rutinvizsgálatokban alkalmazott RP-HPLC módszerrel azonosítottuk. Vizsgálataink alapján az általunk kidolgozott eljárás alkalmasnak bizonyult az analitikai módszer kalibrálására megfelelő tisztaságú 5-S-CD mikropreparatív előállítására.

### Az alifás aminok és diaminok o-ftáldialdehiddel, 3-merkaptopropionsav jelenlétében keletkező származékaik vizsgálata: HPLC-vel, egyidejű UV és fluoreszcenciás detektálással

Témavezető: Perlné dr. Molnár Ibolya

**Összefoglalás:** Munkám során: (i) *alifás aminok* (metilamin, etilamin, propilamin, butilamin), (ii) *alifás diaminok* {etiléndiamin (EDA), az 1,2-propiléndiamin (1,2-PDA), az 1,3-propilén-diamin (1,3-PDA), a putreszcin (1,4-butiléndiamin, 1,4-BDA) és a kadaverin 1,5-pentiléndiamin (PDA)}, valamint, az (iii) *etanolamin* o-ftáldialdehiddel, 3-merkaptopropionsav segédanyag jelenlétében bekövetkező reakcióját tanulmányoztam.

Eredményeim alapján az alábbi általános megállapítások tehetők:

1. valamennyi vizsgált amin- és diamin-származék a korábban megismert aminosavak OPA származékaihoz hasonlóan, ( $\beta$ -alanin,  $\gamma$ -aminovajsav (GABA), hisztidin, ornitin és lizin) több csúcsban eluálódik. Ami azt jelenti, hogy a kisebb retenciójú termék, az idő előrehaladásával a nagyobb retenciójú terméké alakul. Mind az UV, mind a fluoreszcenciás válaszjelek össze-gének értékelése alapján, valamennyi aminszármazék esetében, egybehangzó tapasztalat, hogy stabilitásuk az idő előrehaladásával számottevően csökken: (i) a stabilitás a szénatom-szám növekedésével, valamint (ii) az elúció hőfokának csökkenésével nő. Az etanolamin és a vicinális diaminok, úgymint az etiléndiamin és az 1,2-propiléndiamin az alifás aminoktól eltérően viselkednek: (iii) az etanolamin egyetlen terméket szolgáltat, melynek stabilitása az aminszármazékokéval azonos, (iv) az etiléndiamin egy, a csak UV tartományban detektálható terméke pillanatszerűen, s reagensfelesleg alkalmazásakor koncentrációarányosan keletkezik.

2. A keletkező termékek spektrális és fluoreszcenciás jellemzőit értékelve kitűnik, hogy a vicinális diaminok, -csak UV aktív termékei kivételével-, valamennyi amin- és diamin származék izoindol sajátosságú, azaz, az UV tartományban jellegzetes maximum értékeket szolgáltatnak: a rövidebb retenció idejű termékek maximuma 334 nm, a hosszabb retenciójuké 338 nm.

3. Az etiléndiamin és az 1,2-propiléndiamin az UV tartományban szelektíven detektálható származékainak meghatározása analitikai szempontból hasznosítható.

4. A távolabbi célok (i) az etiléndiamin, feltételezésünk szerint heteroatomú termékének tömegszelektív azonosítása, valamint, (ii) e heteroatomú termék mennyiségi mérése alapján az etiléndiamin meghatározása, természetes mátrixokban, más aminok jelenlétében.

### Diaril-szulfidok észterázgátló hatásának vizsgálata; optimalizált mérési módszer kidolgozása

Témavezetők:

Tugyi Regina, PhD-hallgató, ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport, ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

Dr. Hudecz Ferenc, tudományos tanácsadó, ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport, ELTE, Szerves Kémiai Tanszék

A Szerves Kémiai Tanszéken korábbi kutatások során nagyszámú diaril-szulfid típusú vegyületet állítottak elő. Ezen vegyületek biológiai hatásának vizsgálatára enzimkinetikai mérésekbe kezdtünk, azzal a céllal, hogy felmérjük, mutatnak-e enzimgátló sajátsgát.

Az enzim és szubsztrátjának kiválasztását, illetve a vizsgálati körülmények beállítását az irodalmi adatok alapján végeztük. A p-nitro-fenil-acetát karboxilészteráz által katalizált hidrolízisekor keletkező p-nitro-fenol mennyiségét spektrofotometriásan mértük 405 nm hullámhosszon, mivel a termék fényelnyelése itt maximális. A kapott abszorbanciaértékek alapján kiszámoltuk a kezdeti reakciósebességet a kénvegyületet tartalmazó, illetve a kontroll reakcióelegyekben. Ezzel a módszerrel mérve a megvizsgált diaril-szulfidok jelentős részének jelenlétében a p-nitro-fenol sárga színének csökkent mértékű kifejlődését tapasztaltuk, amiből a vegyületek enzimgátló hatására következtethettünk.

A mérési körülmények pontosabb beállításakor felfigyeltünk a p-nitro-fenol fényelnyelésének pH-függésére, melyet a valójában színtelen protonált, és a sárga színű deprotonált alak egyensúlyának egyik, illetve másik irányba való eltolódása okoz. Mivel feltételezett inhibitorvegyületeink nagy része karboxilcsoportot is tartalmaz, jelenlétükben a pH csökken, ennek hatására pedig a p-nitro-fenol disszociációja visszaszorul, ezért alacsonyabb abszorbanciaértéket kapunk.

A színintenzitás pH-függéséből adódó hiba kiküszöbölésére kidolgoztunk egy, az irodalmi protokolltól eltérő módszert, melynek lényege, hogy a méréseket az izobesztikus ponton végezzük. Az izobesztikus pont meghatározásához nyolc különböző pH-értékű foszfát-pufferben vettük fel a p-nitro-fenol UV-spektrumát. A keresett hullámhossz 340 nm. Ezután a méréseket párhuzamosan a korábban használt  $\lambda_1=405\text{nm}$ -en, és az új,  $\lambda_2=340\text{nm}$ -en végeztük el, így ugyanarra a mintára eltérő eredményeket kaptunk. Kísérleteink bebizonyították, hogy módszerünk a korábbinál alkalmasabb a diaril-szulfidok észterázgátló hatásának vizsgálatára.

### A Bánáti propolisz flavonoid tartalmának előtanulmánya

Témavezető:

Lector, Dr. Albulescu Mariana, TNyE, Biológia, Földrajz, Kémia Kar

A flavonoidok azon tulajdonságaiból kiindulva, hogy jól oldódnak poláris oldószerekben, dolgozatunkban ezen anyagok vízben és alkoholban való kivonását követtük.

Az oldatokban a flavonoidokat az UV abszorpciós spektrum illetve az oxidációs idő segítségével mutattuk ki (0.1 N  $\text{KMnO}_4$  oldat). Az oxidációs sebesség függ az antioxidáns aktivitásától a kivonatban.

A fenti módszerrel különbségeket figyeltünk meg a három propolisz kivonathál, ami a kivonat mennyiségét és a kivonat oxidálhatóságát illeti.



**Cisz-akonitil-daunomicin izomereket tartalmazó biokonjugátumok pH stabilitása és *in vitro* tumor ellenes hatása**

Témavezetők:

Reményi Judit, Ph.D. hallgató, ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport

Dr. Hudecz Ferenc, tudományos tanácsadó, ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport

A tumorgátló hatású daunomicin mellékhatásai (immunszuppresszió, kardiotoxicitás) a klinikai alkalmazás során problémát okoznak. Irodalmi adatok szerint polimer hordozóhoz kapcsolva megváltoznak farmakokinetikai tulajdonságai, és lehetőség nyílik a mellékhatások kiküszöbölésére.

Kutatócsoportunk a daunomicint egy elágazó láncú, polilizin gerincű, glutaminsav tartalmú polipeptidhez kapcsolta (EAK), savérzékeny *cisz*-akonitsav részlet beépítésével. A daunomicin a konjugátumból (cAD-EAK) a lizozómák savas közegében (pH=3-4) szabadul fel. A korábbi *in vivo* körülmények között végzett vizsgálatok bizonyították, hogy a konjugátum terápiás hatása jobb a daunomicinénél. Későbbi szerkezet-hatás vizsgálatok alapján a hatóanyag felszabadulás az említett konjugátumból csak 50% (pH=3). Mivel a cAD-EAK konjugátumban a *cisz*-akonitil-daunomicin (cAD) kétféle izomerje kapcsolódik a polipeptidhez, arra gondoltunk, hogy a felszabadulás mértéke, valamint a tumorelles hatás összefüggésben lehet a konjugátum cAD izomer összetételével. Ezért az izomereket egymástól elválasztottam és előállítottam az izomer cAD-EAK konjugátumokat.

Munkám során megvizsgáltam a kétféle cAD izomerben és a cAD-EAK izomer konjugátumban a daunomicin felszabadulásának mértékét a pH és az idő függvényében. A cAD izomerek és a cAD-EAK izomer konjugátumok tumorelles hatását tetrazólium (MTT) módszer segítségével *in vitro* körülmények között tanulmányoztam.

Megállapítottam, hogy az egyik cAD izomerből történő hatóanyag felszabadulás gyorsabb és hatékonyabb, mint a másik cAD izomer esetében. Ezen izomer jóval hatékonyabb volt a humán emlőkarcinóma sejtvonalon (MDA-MB 435P) is. Az izomer konjugátumok esetében mérési eredményeink mindkét sejtvonalon azt mutatják, hogy az egyik cAD-EAK konjugátum  $IC_{50}$  értéke kisebb, tumor gátló hatása jobb, mint a másik cAD-EAK konjugátumé, valamint az izomer keveréket tartalmazó konjugátumé.

**Ciklopeptidek szintézise a HSV gD-1 9-22 régiójából hatékony szintetikus antigén előállítás céljából**

Témavezető:

Dr. Mező Gábor, tudományos tanácsadó, ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport

A Herpes simplex vírus (HSV) egyike a leggyakoribb emberi kórokozóknak. Két szerotípusa létezik; a HSV-1 főleg az arcon, míg a HSV-2 a genitális szerveken okoz megbetegedést. Az elsődleges fertőzés általában látens állapotot hoz létre, mivel a vírus teljes eltávolítása a szervezetből nem lehetséges. Ezért nagy jelentősége lenne a vírus elleni védekezésben szintetikus oltóanyag kifejlesztésének.

Munkámban a vírus fehérjeburkából származó D-glikoprotein (ez a fehérje jelentős szerepet játszik a vírus elleni immunválasz kiváltásában) 9-22-es szekvenciáját, mint egyik fő antigéndetermináns részletet választottam ki, hogy megfelelő módosításokkal ellenanyag kiváltására alkalmas vegyületeket állítsak elő. A tervezett ciklopeptidekkel azt a célt próbáltam megvalósítani, hogy a 9-22 epitóp peptidben (LKMADPNRFRGKDL) előforduló turn szerkezeteket stabilizáljam, továbbá a szekvencia minimális módosítása mellett a két szerotípusban előforduló térszerkezetet közelítsem egymáshoz. A ciklopeptidek előállításához a vegyületekben amid-, illetve tioéterkötés kialakítását alkalmaztam. A lineáris peptid prekursorokat szilárd fázisú szintézissel állítottam elő, a ciklizációt pedig vagy a gyantán (amidkötés kialakítása) vagy oldatban (tioéterkötés kialakítása) végeztem. A 11-es helyzetben lévő metionint ciszteinnel (Cys) vagy homociszteinnel (Hcy) helyettesítjük, azok tiolcsoportja könnyen reakcióba vihető egy lizin klóracetilézett oldalláncával. A kialakult tioéterkötés a homocisztein esetén olyan ciklust eredményez, mintha a metionin oldallancán keresztül záródna a ciklus. Az előállított ciklopeptidek térszerkezetét CD és FT-IR spektroszkópiával vizsgáltuk. Ezek alapján megállapítható, hogy ezek a származékok merevebb szerkezettel rendelkeznek, mint a lineáris analógok és jobban megvalósul bennük a turn konformáció. Már ezek a mérések is különbséget mutattak a Cys és Hcy tartalmú analógok között. Az ellenanyag kötődési vizsgálatok azt mutatták, hogy a Hcy tartalmú vegyületet felismeri az A16 monoklonális ellenanyag, de a Cys tartalmút nem. A két vegyület (amelyekben csak egy metilénsoport különbség van a ciklusban) térszerkezetét ezért NMR-spektroszkópiával is vizsgáltuk, és némi különbséget találtunk a spektrumokban. Feltehető, hogy ezen szekvencia részleteknek jelentősége lehet az ellenanyagfelismerésben.

### Lipofil dAMP származékok szintézise és apoptózist indukáló aktivitásának vizsgálata HL-60 leukémia sejteken

Témavezető:

Dr. Aradi János, docens DEOEC Biokémia és Molekuláris Biológia Intézet

Az apoptózis (programozott sejthalál) egy fiziológias folyamat, mely aktív szerepet játszik az egyedfejlődésben, a szövetek homeosztázisában, a fejlődés során feleslegessé vált vagy meghibásodott sejtek eltávolításában.

A programozott sejthalál regulációjában és végrehajtásában a kaspázok fontos szerepet játszanak. Ezek az enzimek egy katalitikus kaskád képeznek, mely több útvonalon aktiválódhat és a folyamat végeredménye apoptózis kialakulása lesz. A kaskád beindításának egyik lehetősége a mitokondriumból történő citokrom c felszabadulás. A citokrom c felszabadulását a sejtben megemelkedett dATP koncentráció önmagában előidézheti, apoptózist eredményezve.

Munkánk célja olyan lipofil dAMP származék előállítás, mely ellentétben a módosítatlan dAMP-vel bejut a sejtbe, a sejt enzimei dATP-vé alakítják, mely ezáltal apoptózist indukál.

Öt vegyület szintézisét és biokémiai hatásának vizsgálatát végeztük el: N,3'-O-diacetil-2'-deoxi-adenozin-5'-foszfát; N,3'-O-diacetil-2'-deoxi-adenozin-5'-foszfát-butil-észter; 3'-O-acetil-2'-deoxi-adenozin-5'-foszfát-butil-észter; 2'-deoxi-adenozin-5'-foszfát-butil észter; 2'-deoxi-adenozin-5'-foszfát-dibutil-észter.

Az általunk szintetizált vegyületek sejt-proliferációt gátló hatását HL-60 leukémia sejt kultúrában MTT-teszt segítségével vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy csak a 2'-deoxi-adenozin-5'-foszfát-dibutil-észter (DABB) gátolja a sejtosztódást. A további vizsgálatok során a DABB hatása dózis- és időfüggőnek bizonyult.

HL-60 sejteket DABB-al kezelve és agaróz gélelektroforézissel vizsgálva, DNS fragmentálódást figyeltünk meg, mely az apoptózis egyik legelfogadottabb markere, illetve Western blot segítségével sikerült detektálnunk a mitokondriumból felszabadult citokrom c-t.

Fény- és elektronmikroszkópos felvételekkel vizsgálva a DABB-al kezelt sejteket, az apoptózisra jellemző morfológiai változások jól láthatóak.

A vizsgálatok alapján valószínű, hogy a DABB apoptózist indukál HL-60 sejtekben.

### A *Penicillium chrysogenum* glutation S-transzferáza és fenoxi-ecetsav metabolizmusa

Témavezetők:

Dr. Pócsi István, egyetemi docens, DE, TTK, Mikrobiológiai és Biotechnológiai Tanszék

Dr. Emri Tamás, egyetemi tanársegéd, DE, TTK, Mikrobiológiai és Biotechnológiai Tanszék

A glutation S-transzferáz (E.C. 2.5.1.18; GST) az élővilágban általánosan elterjedt enzim. Megtalálható sok prokarióta szervezetben és szinte valamennyi eukarióta élőlényben, az embert is beleértve. A glutation ( $\gamma$ -L-glutamil-L-ciszteinil-glicin; GSH) nukleofil szubsztitúciós és addíciós reakcióit katalizálja. Sokféle, elsősorban detoxifikációs folyamatban működik közre: Szerepe van a sejtekbe bejutó idegen anyagok (xenobiotikumok) detoxifikálásában, valamint az oxidatív stressznek kitett sejtekben képződő toxikus molekulák (hidroxil-aldehidek, hidroperoxidok) méregtelenítésében is. Az enzim gyógyászati jelentőséggel is bír, hiszen nemcsak a szervezet számára káros molekulákat, de egyes gyógyszereket is eltávolíthat a sejtekből.

Az általunk tanulmányozott  $\beta$ -laktám termelő *P. chrysogenum* gombában a GST közvetve részt vesz az antibiotikum termelés szabályozásában. A V-penicillin fermentatív úton történő előállításánál használt fenoxi-ecetsav ugyanis, egy GST-függő detoxifikációs folyamatot indukál. E folyamat a sejtek GSH tartalmát csökkenti, ami az antibiotikum képződés fokozódásához vezethet, hiszen a GSH inhibitora több, a penicillin bioszintézisében résztvevő enzimnek is. Elképzelésünk szerint az enzim szubsztrátja nem maga a fenoxi-ecetsav, hanem egy, a fenoxi-ecetsavból létrejövő, epoxid típusú vegyület.

Vizsgálataink célja a *P. chrysogenum* GST-ának és fenoxi-ecetsav metabolizmusának megismerése, valamint a fenti hipotézis igazolása, vagy cáfolása.

Natív gélelektroforézis segítségével három izoenzim jelenlétét tudtuk kimutatni (GST1, GST2, GST3). A három izoenzim közül a GST1 és a GST3 epoxidbontó aktivitással is rendelkezik. Fenoxi-ecetsav jelenlétében a GST2 mellett a GST1 izoenzim indukciója is megfigyelhető.

Glutation-affinkromatográfiás eljárással sikerült részlegesen megtisztítanunk az egyik izoenzimet. Meghatároztuk molekulatömegét (85 kDa), alegységszerkezetét ( $\alpha_3$ ) és kinetikai paramétereit ( $K_{m,CDNB} = 0,74$  mM;  $K_{m,GSH} = 0,2$  mM) is.

### A sáfrányos szeklice virág szuperkritikus extrakciója

Témavezető:

Dr. Simándi Béla, egyetemi docens, BME, VEK, Vegyipari Műveletek Tanszék

Az utóbbi években egyre szélesebb körben alkalmazzák az élelmiszer-, gyógyszer- és kozmetikai ipar területén a szuperkritikus extrakciót, amely lehetőséget kínál a biológiailag aktív, természetes eredetű anyagok előállítására és vizsgálatára. Előnyeihez tartozik, hogy az extraktumot kíméletesen, oldószermentesen nyerjük ki.

Munkámban a sáfrányos szeklice (*Carthamus tinctorius* L.) virág szuperkritikus extrakcióját vizsgáltam. Virágában két fontos festékanyag található, a szaflórsárga és a vörös színű kartamin. A szeklicét gyógyszerek, élelmiszerek, borok, likőrök színezésére használják a drága sáfrány helyett.

A kísérleteket 5 dm<sup>3</sup> extraktor térfogatú félüzemi berendezéssel végeztem. Oldószerként élelmiszeripari tisztaságú szén-dioxidot használtam. Háromszintes kétfaktoros kísérleti tervet készítettem az optimális üzemelési paraméterek meghatározásához. A teljes faktortervet Statistica for Windows programmal kiértékelve megállapítottam, hogy csak a nyomás hatását leíró lineáris tag (p) és a nyomás és hőmérséklet között fellépő kölcsönhatás (p-T) szignifikáns. A legjobb kihozatalt 450 bar-on és 60 °C-on értem el. A szuperkritikus extrakcióval párhuzamosan hagyományos módszereket, hexános és alkoholos Soxhlet extrakciót laboratóriumi és félüzemi méretekben is alkalmaztam. A kihozatalokat összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a szuperkritikus szén-dioxid hasonló mennyiségben old ki anyagokat a virágból, mint a hexán oldószer.

Az analitikai vizsgálatok során meghatároztuk a kivonatok színezék (β-karotin, β-kriptoxantin, lutein, összkarotinoid) és α-tokoferol tartalmát. Az extraktumok élelmiszeripari felhasználhatóságát, valamint antioxidáns hatását is vizsgáltuk. Az avasodásgátlás kísérletnél az alkoholos kivonat jobb antioxidánsnak bizonyult, mint a szuperkritikus extrakt. A felhasználhatósági vizsgálatok eredményeiből megállapítható, hogy a szuperkritikus és az alkoholos minta jól alkalmazható ízharmonizálóknak megfelelő terméktípusoknál.

### Ivóvízhálózatból származó biomassza tanulmányozása DNS vizsgálaton alapuló módszerrel

Témavezetők:

Dr. Gaugecz Janka, tanszéki mérnök, BME VEK,

Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék

Dr. Borsányi Mátyás, OKK OKI, külső konzulens

A vizsgálat célja: ivóvízellátó rendszerekben vízminőségromlást eredményező bevonat (biofilm) kifejlődésének vizsgálata, különös tekintettel az indikátor nitrifikáló mikroorganizmusok (ammónium- és nitrit-oxidálók) detektálására. A nitrifikáló mikrobáknak szerepe van az ammónia-nitrít ill. nitráttá alakításában, melyek egyes daganatos megbetegedések kialakulásáért is felelősek lehetnek.

A vizsgált vízmintákat – melyek kaposvári vízműből ill. városi csőhálózatból származtak – az Országos Környezetegészségügyi Intézet biztosította.

A kimutatásokhoz alkalmazott módszer a polimeráz láncakció (PCR), amely segítségével tetszőleges DNS-szakaszról rövid idő alatt korlátlan számú másolatot készíthetünk két iniciáló oligonukleotid és hőstabil DNS-polimeráz enzim segítségével. A nitrifikáló mikroorganizmusok detektálására a prokarióták 16S rRNS-ét kódoló DNS kiválasztott szakaszait használtam.

A PCR nem csak nagyon érzékeny, de különböző inhibitorok jelenléte a DNS polimeráz működését gátolja ezért fontos megfelelő tisztaságú DNS kinyerése, így a TDK munka keretében először megfelelő mennyiségű és tisztaságú összes DNS-t izoláltam. A polimeráz inhibitor kimutatására eubakteriumok DNS-ében megtalálható 991bp hosszúságú szekvenciákat használtam. Ha nem kaptam értékelhető jelet, további DNS tisztítással, vagy megfelelő hígítással csökkentettem az inhibitor jelenlétét.

Miután előzetes PCR-rel meggyőződtem a polimeráz inhibitor jelenlétének hiányáról, elsőként az ammónia-oxidálók, majd a nitrit-oxidálók jelenlétének vizsgálatát végeztem el. Annak megállapítására, hogy a sokszorozódott DNS szakaszok a nitrifikáló mikroorganizmusokra jellemzők-e, a Genom Data Base és a Ribosomal Data Base adatbázisokban közölt szekvenciák segítségével állapítottuk meg.

A csőhálózatból származó minták zömében kimutatható volt az ammónia ill nitrit oxidáló mikroorganizmusok jelenléte, a vízműből származó mintákban azonban nem.

### Egy kalcium receptorfehérje bioszenzor karaktere: kalmodulin drogokkal alkotott homo- és hetero-komplexei

Témavezetők:

Dr. Ovádi Judit, egyetemi m.tanár, tudományos tanácsadó, MTA SzBK,  
Enzimológiai Intézet

Dr. Hell Zoltán, egyetemi docens, BME, VEK, Szerves Kémiai Technológia Tanszék

A sejtek kommunikációjának egyik általánosan előforduló közvetítője az intracelluláris  $Ca^{2+}$  - szint változása. A kalmodulin (CaM) az eukarióta sejtek legfontosabb  $Ca^{2+}$ -szenzora, amely  $Ca^{2+}$  - függő módon szabályoz számos sejtfunkciót és anyagcsere-folyamatot.

A modern szerkezeti és biokémiai kutatások egyik nagy kihívása annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy a CaM, ez a kisméretű konzervatív fehérje, hogyan képes minden eukarióta sejtben bioszenzorként működve szerteágazó funkcióit ellátni, és milyen molekuláris szerkezeti változások felelősek a különböző jelátviteli folyamatokért. Mind a celluláris, mind a molekuláris szintű kutatások terén a CaM antagonisták alkalmazása rendkívül nagy jelentőségű. Az MTA Enzimológiai Intézetében, az Ovádi munkacsoport egyik fontos kutatási területe a CaM antagonisták hatásmechanizmusának vizsgálata. Gyógyszergyárakkal való kollaborációk során különböző kémiai szerkezetű molekulákat teszteltek, és azonosítottak, mint CaM antagonistákat.

Munkám célkitűzése az volt, hogy a fenotiazin (TFP), naftilszulfonamid (W-7) és arilalkilamin (AAA és KHL-8430) származékok (drogok) CaM-hoz való - együttes, illetve alternatív - kötődéseit jellemezzem, és következtessék a kötődések által indukált szerkezetváltozásokra, amelyek molekuláris alapját képezik a CaM biológiai folyamatokat moduláló hatásainak. Vizsgálataimhoz a CaM-t marhaagyból izoláltam, illetve a natív fehérjét limitált proteolízissel szelektíven "kettévágtam", megszüntetve a kommunikációt a fehérje N- és C-terminális doménjai között. A fehérje-drog kölcsönhatások által indukált kötőfelszíni, illetve konformációs változásokat távoli és közeli UV cirkuláris dikroizmus (CD) spektrumok felvételével követtem nyomon. A kölcsönhatásokat a karakterisztikus CD jeleket felhasználva jellemeztem.

Sikerült a CaM-t különböző drogok jelenlétében kikristályosítanom. Röntgenkristallográfiai adatok fognak egzakt információt szolgáltatni arra vonatkozólag, hogy mely fehérje oldalláncok felelősek a kötések kialakításáért. Az adatok arra engednek következtetni, hogy a drogok különböző CaM szerkezeteket alakítanak ki, és ezek a szerkezetek speciális kristályformákat hoznak létre. A heterotemer CaM komplexek létének bizonyítása, azok moduláló hatásának vizsgálata, valamint szerkezetük atomi szinten való megismerése jelentős mértékben hozzájárul ahhoz, hogy a CaM bioszenzor karakterének molekuláris alapjait megismerjük, és ezáltal - egyrészt - a CaM által modulált élettani folyamatokat szelektíven befolyásolhassuk, - másrészt - a kalmodulin funkcióját gátló drogok farmakológiai hatását megértsük.

### *Clostridium acetobutylicum* celluloszómájának genetikai analízise

Témavezető:

Dr. Réczey Istvánné, egyetemi docens, BME, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

A *Clostridium* törzsek által végzett Aceton-Butanol-Etanol (ABE) fermentáció ipari jelentőségű oldószer előállítás folyamatként vált ismertté. A század elején virágzó fermentációs eljárást azonban az 1950-es évektől kezdődően a szerves szintetikus módszerek fokozatosan háttérbe szorították, míg napjainkra azok csaknem teljesen egyeduralgokká váltak. A jelenség oka: a fermentációs eljárás - elsősorban a hagyományos alapanyagául szolgáló szubsztrátok (keményítő, melasz, stb.) magas ára miatt - képtelen versenyre kelni az olcsó és (egyenlőre) megbízható petrokémiai módszerekkel. Nyilvánvalóan tűnik tehát, hogy a fermentációs eljárás versenyképességét javítandó, nagy mennyiségben rendelkezésre álló, olcsó szubsztrátok alkalmazása jelentheti a legkézenfekvőbb megoldást. Ez a megfontolás, illetve a *Clostridium* törzsek széles spektrumú szubsztrát hasznosító képessége vezettek a fermentációs eljárás alternatív alapanyagainak felderítését célzó kiterjedt kutatásokhoz. A potenciális szubsztrátok között kiemelt jelentőségű a cellulóz, amely növényi poliszacharid a legnagyobb mennyiségben előforduló szerves anyag Földünkön. Irodalmi adatok alapján azonban ismeretes, hogy az ipari gyakorlatban jól bevált *Clostridium* törzsek nem képesek a cellulózt egyedüli szénforrásként hasznosítani...

A közelmúltban ismertté vált a fermentációs gyakorlatban leggyakrabban alkalmazott szolventogén *Clostridium* törzs, a *C. acetobutylicum* ATCC 824 teljes genetikai szekvenciája. Meglepő módon a genom, a cellulózbontásban részt vevő összes enzimféleséget kódolni látszik, sőt, a kromoszómában egy teljes cellulózszómát (a cellulóz koordinált és teljes körű bontását végző multienzim komplexet) kódoló operon jelenléte is valószínűsíthető.

Kísérleti célom az operon illetve az operonban kódolt enzimek szekvencia analízise és funkcionális vizsgálata volt, a megfelelő enzimek génjeinek *E. coli*-ba történő klónozásával, majd a gazda törzsben történő expressziós és aktivitási vizsgálatokkal. Végül soron arra a kérdésre kerestem a választ, hogy a törzs potenciálisan képes lehet-e, illetve viszonylag egyszerű génmanipulációs eljárásokkal képessé tehető-e a cellulóz egyedüli szénforrásként való hasznosítására, lehetőséget kínálva ezzel egy gazdaságos ABE technológia megvalósítására.

Jakab Annamária,  
ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport

### HSV specifikus antigének szintézise és funkcionális jellemzése

Témavezetők: Dr. Mező Gábor és Dr. Hudecz Ferenc tudományos tanácsadók,  
ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport

A Herpes simplex vírus (HSV) az emberi szervezetben gyulladáshoz vezető tüneteket okoz az arcon (HSV-1), illetve a genitális szerveken (HSV-2); a fertőzést követően tünetmentes periódusok ellenére a szervezetben a vírus jelen van, latenciát okoz. A vírus fehérjeburkának egyik alkotóeleme a glikoprotein D lánc, amelynek fontos szerepe van a vírus elleni immunválasz kiváltásában. A glikoprotein D lánc három fő antigéndetermináns szakasza közül a 268-287 régióval foglalkozunk kutatócsoportunkban. A HSV gD-1 ellen termeltetett DL6 monoklonális ellenanyag ezt a szekvenciát ismeri fel. Az ellenanyag specifikitásának tanulmányozására lineáris és ciklusos peptideket, továbbá a lineáris peptidek hordozóhoz kapcsolásával konjugátumokat állítottam elő.

Szilárdfázisú peptidszintézissel előállítottam a  $^{272}$ DPEDSALL $^{279}$  szekvenciát, mely feltételezések szerint az epitópfelismeréshez szükséges minimális szekvencia. Olyan lineáris peptideket is szintetizáltam, melyeken N- vagy C-terminális pozícióban található a hordozóhoz való kapcsolásra alkalmas rész (cisztein), ugyanis a kapcsolat helye is befolyásolhatja a konjugátum hatásosságát. A gD lánc két meghatározó epitóp szakaszát kombináló peptidkonstrukciót is előállítottam. A DL6 ellenanyag antigénfelismerésével kapcsolatban feltételezik, hogy  $\beta$ -turn struktúra jelenléte szükséges a molekulában. Az optimális, stabil  $\beta$ -turnt tartalmazó szerkezet felderítésére többféle gyűrűméretű és kötéstípusú ciklopeptidet szintetizáltam.

A peptidek szerkezetét CD- és FT-IR-spektroszkópiával vizsgáltam, ezek alapján állíthatjuk, hogy a ciklopeptidekben I típusú  $\beta$ -turn található, míg a lineáris alapvegyület esetén ez a szerkezet nem alakul ki. Az aminopeptidáz M enzimmel történő hasítás során a kettes pozícióban prolint tartalmazó lineáris peptid, továbbá a láncvégi aminocsoportot magába foglaló ciklopeptidek nem bomlottak, míg a diszulfidhidat tartalmazó peptid igen. Ez mutatja, hogy az amid és tioéter kötést tartalmazó ciklopeptidek nagyobb stabilitással rendelkeznek ezzel az enzimmel szemben.

Az ellenanyag kötődési vizsgálatok folyamatban vannak.

Kalászi Adrián V. évf. vegyész hallgató  
ELTE-TTK

### Oligotufitsin alapú hordozók szintézise és térszerkezet vizsgálata

Témavezetők:

Dr. Mező Gábor, tudományos tanácsadó, ELTE-MTA, Peptidkémiai Kutatócsoport  
Dr. Farkas Ödön, tudományos munkatárs, ELTE-TTK, Szerves Kémiai Tanszék

A hordozók olyan molekulák, amelyek a hozzájuk kapcsolt hatóanyagok biológiai hatását kedvezően befolyásolják. Az általunk tervezett és elkészített *tufitsin* alapú oligopeptidek /  $H-[Thr-Lys-Pro-Lys-Gly]_n-NH_2$  ( $n=4,6,8$ ) / az irodalomban eddig tárgyalt hordozók számos előnyös tulajdonságát egyesítik. A szintetizált molekulák, mivel nem polimerizációval készültek, egységes szerkezetűek. A lizin aminosavak  $\epsilon$ -aminocsoportjaira a hatóanyag jó hatásfokkal köthető, sőt ezen aminocsoportokon keresztül több különböző hatóanyag molekula kapcsolható a hordozóra, pontosan ismert helyeken. Biológiai kísérletekkel támasztottuk alá, hogy sem ezen molekulák, sem bomlástermékeik nem mérgezőek, és ellenük nem termelődik jelentős mértékben ellenanyag, viszont a hozzájuk kapcsolt hatóanyagok által a szervezetben kiváltott immunválaszt megnövelik. Az általunk tervezett és szintetizált oligotufitsin származékok remélhetőleg alkalmazhatók lesznek színtetikus oltóanyagokban vagy a rák ellenes kemoterápiában önmagukban, ill. hordozóként.

A molekulák kedvező biológiai tulajdonságai miatt térszerkezetük pontosabb megismerését is célul tűztük ki. Mivel a spektroszkópiai vizsgálatok eredményei nem adtak teljes képet a konformációs viszonyokról, a térszerkezetet elméleti módszerekkel is vizsgáltam. A várható sok konformer és a viszonylag nagy molekulaméret miatt a korábban elérhető módszereknél hatékonyabb, flexibilis oligopeptidek konformer családjainak leírását segítő új algoritmust kellett kidolgoznom. Az elméleti eredmények alapján elmondható, hogy a molekulák nem vesznek fel kitüntetett térszerkezetet, de a hatóanyagok kapcsolása szempontjából fontos aminocsoportok könnyebben hozzáférhetők mint a molekula többi része, így könnyebben vihetők reakcióba.

A konformerkereső algoritmus és a számítógépes program kidolgozásával esélyt nyílt arra, hogy a különböző hosszúságú oligopeptidek konformációs viszonyait hatékonyabban vizsgálhassuk. A kifejlesztett módszer alkalmazható peptid alapú hordozók konjugálási reakcióinak megtervezéséhez, illetve a hordozóra kapcsolt farmakonok *in vitro* és *in vivo* körülmények közötti (azaz vizes közegbeli) hozzáférhetőségének jellemzéséhez.

### Monofunkciós porfirinszármazékok szintézise

Témavezető:  
dr. Rábai József docens

A fotodinamikus terápia (PDT) az az eljárás, amelynek során a beteg szövet elpusztításához kombináltan alkalmaznak fényt és valamilyen hatóanyagot. A gyógyszer (egy fotoszenzibilizátor, pl. porfirin) toxicitása sötétben elhanyagolható, és ideális esetben a kóros szövetben földúsul. A szelektív dúsulást elő lehet segíteni olyan hordozómolekulákhoz (pl. ellenanyaghoz) kapcsolással, amelyek szelektíven kötődnek a tumorhoz. A hatóanyag bejuttatása után irányított fénnel megvilágítják a beteg területet, ezzel aktiválva a gyógyszert.

Munkám során olyan porfirineket állítottam elő, amelyek alkalmasak lehetnek arra, hogy monoklonális ellenanyaghoz konjugáljam őket. Ahhoz, hogy a konjugátumszintézis egyértelmű szerkezetű terméket eredményezzen, a porfirinnek monofunkciónak kell lennie, vagyis csak egy reaktív csoportot tartalmazhat. Ilyen jellegű vegyületek stratégiai szintézise eddig az irodalomban nem ismert.

Az általam kidolgozott stratégia első lépése megfelelő alapanyagbázis (mezo-tetrakisz(4-hidroxi-fenil)-porfirin) létrehozása volt. Második lépésként a vegyületet karbonsavszármazékokkal alkileztem. A karboxil funkciót egyes esetekben észterként védtem. A négyes szimmetriájú termék monofunkciósá alakítására szilárdfázisú stratégiát dolgoztam ki. A tetrakarbon-sav-származékokat glicin-Merrifield-gyantára kapcsoltam karbodiimides vagy aktív észteres kapcsolással. Ilyen körülmények között a négy karboxilcsoport közül csak egy tud reagálni. A másik három karboxilcsoportot amidként blokkoltam. A gyantáról való hasítás után megkaptam a kívánt monofunkciós porfirinszármazékot. Kísérleteket végeztem a termék aktív észterre alakítására is.

Valamennyi előállított vegyületet jellemeztem infravörös- és UV-spektroszkópiával és tömegspektrometriával. A reakciók követésére és a termékek tisztaságának vizsgálatára nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás eljárást dolgoztam ki. HPLC segítségével optimaltam az alkilezési reakciókat: vizsgáltam a reakciókörülmények hatását a termék egységességére és képződési sebességére.

### A vanadil(II) kation ( $VO^{2+}$ ) spincímke szerepe a dUTPáz enzim működésében

témavezető:  
Dr. Vértessy G. Beáta, MTA SzBK Enzimológiai Intézet

A dUTPáz (dezoxiuridin-trifoszfát-nukleotido-hidroláz) enzim elengedhetetlen fontosságú minden élő számára a DNS integritásának biztosításában betöltött lényegi szerepe miatt. Az enzim aktivitásának hiányában az osztódó sejtekben magas uraciltartalmú DNS szintetizálódik, ami egy javítómechanizmus hiábavaló hiperaktivitása folytán kettősszáltörésekhez vezet a DNS-ben, és ez a sejt halálát eredményezi.

Az enzim esszenciális voltára utal az a tény is, hogy a legtöbb organizmus kódolja genomjában a saját dUTPázát (még vírusok is!). Mindemellett az enzim koncentrációja csak az aktívan osztódó sejtekben számottevő. Ezért - tekintettel a dUTPáz létfontosságú voltára - antivirális és antitumor hatású gyógyszerek tervezésének új targetje lehet.

Ahhoz azonban, hogy megfelelő fajspecifikus antagonistákat tudjunk tervezni elengedhetetlen, hogy a különböző organizmusokból származó dUTPázok szerkezetéről, katalitikus ciklusáról minél több alapinformáció birtokába jussunk. A szerkezetek - és különösen az aktív centrum szerkezetének, valamint a katalízisben kofaktorként szereplő  $Mg^{2+}$  szerepének és helyének - meghatározásában jelentős szerepet kap egy viszonylag új, NMR effektusokon alapuló módszer, az ún. EPR-ENDOR (elektron paramágneses rezonancia, elektron-mag kettős rezonancia) spektroszkópia. Eme módszer alkalmazásához a  $VO^{2+}$  (vanadil) kation rendkívül alkalmas spincímke.

A jelen munka fő célja az volt, hogy a  $Mg^{2+}$  vanadillal való helyettesíthetőségét vizsgálja a katalízis során. Az enzim nagyfokú szubsztrátspecifitása ellenére a kofaktor fémionra nézve nem specifikus, amint ezt a vanadil esetében kapott eredmények is demonstrálják. Vizsgáltam a katalitikus aktivitást, az enzim-fémion-szubsztrát komplexek képződését, ennek termodinamikai paramétereit  $Mg^{2+}$  és vanadil alkalmazása esetén egyaránt, és fémion nélküli esetben is.

Oláh Judit okl. vegyész  
ELTE TTK

**Triózfoszfát-izomeráz deficiencia: A csökkent enzimműködés molekuláris alapjai**

Témavezető: Dr. Ovádi Judit tud. tanácsadó, egy.m. tanár MTA SzBK Enzimológiai Intézet

Dr. Orosz Ferenc tud. főmunkatárs MTA SzBK Enzimológiai Intézet

A kísérletek során egy triózfoszfát-izomeráz (TPI) deficiens testvérpártól származó vérmintákat vizsgáltam, akik bár azonos mutációk hordozói (145-ös és 240-es mutáció), igen eltérő klinikai tüneteket mutatnak. A TPI a glikolízis egyik enzime, amely a glicerin aldehid-3-foszfát és a dihidroxi-aceton-foszfát (DHAP) egymásba történő átalakulását katalizálja. A fivérek vörösvérsejtjeinek hemolizátumában a TPI-aktivitás a normálisnak mintegy 2,5-3 %-a, s igen jelentősen megnő a DHAP-nak a sejtbeli koncentrációja. Korábban már kimutatták, hogy a hemolizátumban levő TPI kötődik a vörösvérsejt membránjához, és a kötődés kifejezettebb a beteg fivér esetén. Ezeket a kötődési kísérleteket reprodukáltam és kiterjesztettem új, komplex rendszerekre. Azt találtam, hogy a kötődési sorrend a következő: kontroll < beteg fivér < tünetmentes fivér. Mivel a mutáció fő klinikai tünete idegrendszeri természetű, és a szövet nem hozzáférhető, így megvizsgáltam az enzim kötődését az idegsejtek fő strukturális komponenséhez, a mikrotubulusokhoz (MT) is. A MT valóban potenciális receptorai a TPI-nek, amit elektronmikroszkópos kísérletek is igazoltak. Kimutattam a TPI kötődését a MT-hoz a hemolizátumokból, valamint vad típusú és mutáns rekombináns enzimekkel. A kötődési sorrend a következő: kontroll < tünetmentes fivér < beteg fivér. Mindkét esetben a kötődés miatt csökken a TPI aktivitása. Emellett a tubulin MT-sá történő polimerizációját a rekombináns enzimek fokozták, a hatás a mutáns TPI esetén kifejezettebb. További fehérje/peptid komponens(ek) lehetnek felelősek az *in vivo* alacsonyabb TPI aktivitás, illetve a kontroll és a betegek közötti különbségek fellépéséért, amit az alábbi kísérleti tények erősítenek meg: 1. Rekombináns enzimekkel végzett kísérlet alapján a mutáció miatt az specifikus aktivitás 30%-ra csökken, ami nem magyarázza a betegek hemolizátumában mérhető 3%-os aktivitást 2. A hemolizátumok esetén a TPI kötődés kifejezettebb a betegekénél, míg a rekombináns enzimek esetében nincs különbség a kötődésben 3. A polietilén-glikol a neurodegeneratív tüneteket mutató testvér kivételével növeli a TPI kötődését a MT-hoz. Egy lehetséges "jelölt" erre a szerepre a 145-ös mutáció miatt fellépő enzimfragsmens.

## Elméleti kémia

### N,N'-szililezett ciklikus karbamidok kísérleti és számított infravörös színeképei

Témavezetők:

dr. Pongor Gábor, docens, ELTE, TTK, Elméleti Kémiai Tanszék

dr. Szalay Roland, adjunktus, ELTE, TTK, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Az Általános és Szervetlen Kémia Tanszéken Knausz Dezső és munkatársai régóta foglalkoznak különböző szilícium-organikus vegyületekkel. Különösen érdekesek a következő N-szililezett ciklikus karbamid vegyületek, melyeket Szalay Roland állított elő először<sup>1</sup>:

(1) 1,3-bisz-(trimetilszilil)-2-imidazolidon; (2) 1,3-bisz-(trimetilszilil)-tetrahydro-2-pirimidon;

(3) 1,3-bisz-(trimetilszilil)-1,3-diazacikloheptán-2-on

Hidrolitikus vizsgálatok során olyan nagy különbségek voltak az egyes származékok hidrolízis állandói között, hogy felmerült a kérdés, mivel magyarázható ez az effektus. Ezen molekulák szerkezetét kvantumkémiai számításokkal az Elméleti Kémiai Tanszékről Pongor Gábor vizsgálta. A sűrűség-funkcionál-elmélet (DFT) B3-LYP/6-31G\* szintű közelítésében meghatározta a vegyületek alapállapotú egyensúlyi geometriáját, és sikeresen magyarázta az említett effektust.

E vegyületek rezgési színeképeinek vizsgálata igen fontos szerkezetük megértése szempontjából, *a priori* kvantumkémiai megközelítése pedig segít a kísérleti spektrumok értelmezésében. Jelen munkában a fenti vegyületek infravörös spektrumát határoztam meg Pongor Gábor segítségével elméleti, illetve Magyarfalvi Gábor segítségével kísérleti szinten.

Harmonikus közelítésben B3-LYP/6-31G\* szinten meghatároztam az elméleti erőállandókat, majd Pulay által immár DFT szintre is kidolgozott skálázott erőállandó erőter módszer (SQM) alkalmazva skáláztam. Egy adott séma szerint korrigáljuk a számított kvadratikusan erőállandókat néhány empirikus tényező un. skálafaktor segítségével. Így az SQM módszer nem minősül sem tisztán elméleti, sem tisztán empirikus módszernek, az elméleti és a kísérleti információk alkalmas kombinációjának tekinthető. A kapott elméleti erőállandókat a Pulay-féle alap- és a Kalincsak-Pongor féle Si-ra kiterjesztett átvihető skálafaktorokkal skáláztam, így megkaptam az *a priori* harmonikus erőtereket, *a priori* harmonikus színeképeket.

A számítási eredmények a kísérleti spektrumokkal igen jól egyeznek. Mivel a számított spektrumok értelemszerűen legjobban a gázfázisú infravörös kísérleti eredményekhez állnak közel, a szilárd fázisú színeképhez képest fellépnek intenzitásbeli és frekvenciabeli eltérések, melyekből a szilárd halmazállapotbeli kölcsönhatásokra következtethetünk.

<sup>1</sup> R. Szalay et al. Organomet. Chem. 510 (1996) 93.

### Új szintézisutak keresése stabil karbén előállítására

Témavezető:

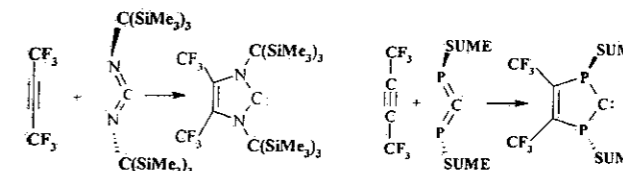
Dr. Nyulászi László egyetemi tanár, BME, VEK, Szervetlen Kémia Tanszék

Munkám során különböző heteroallének és acetilénszármazékok cikloaddícós reakcióit vizsgáltam ab initio kvantumkémiai módszerek segítségével. Számításaim célja az volt, hogy kiderítsem, lehetséges-e 2+3 dipoláris cikloaddícós reakciókkal stabil öttagú gyűrűs karbéneket előállítani.

Elsőként acetilén és helyettesítő csoportot nem tartalmazó heteroallének reakcióját vizsgáltam. Kiszámítottam, hogy mely molekulánál található mélyebben a termékek szabadentalpiája a kiindulási anyagokénál, azaz adottak-e a reakció termodinamikai feltételei. Ezután kiszámoltam a folyamatok reakciógátjának nagyságát. Az eredmények alapján legkedvezőbbnek tűnő két N-t ill. két P-t tartalmazó rendszert különböző helyettesítő csoportokkal láttam el, és megvizsgáltam, hogy milyen hatással vannak ezek a reakció kinetikájára és termodinamikájára.

Eredményeim azt mutatják, hogy van reális esély stabil karbén ily módon történő előállítására. Ha karbodiimidet  $\pi$ -elektronküldő  $\text{NH}_2$ , F vagy nagyméretű alkilcsoporttal, az acetilént pedig  $\pi$ -elektronzívó pl.  $\text{CF}_3$  csoporttal helyettesítjük, akkor a reakciógát a helyettesítetlen rendszerhez képest jelentősen lecsökken (pl.  $\text{NH}_2$  helyettesítő esetén 47,3 kcal/mol-ról 39,4 kcal/mol-ra), a keletkező két nitrogént tartalmazó gyűrűs karbén stabilitása pedig növekszik. Hasonló a helyzet a két foszfort tartalmazó rendszer esetében is. Itt azonban mindenképpen nagyméretű helyettesítő csoportra (pl. szupermetil - SUME) van szükség a keletkező karbén dimerizációjának megakadályozására.

A fentiek alapján a következő rendszerek előállításával érdemes próbálkozni.





### Foszforhelyettesített karbének stabilitásvizsgálata

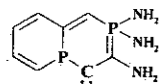
Témavezető: Dr. Nyulászi László, egyetemi tanár, BME Szervetlen Kémiai Tanszék

A szinglett karbéneket  $\pi$ -donorok köztudottan stabilizálják. Noha foszfino csoporttal stabilizált karbének előállításával 1980-as évektől próbálkoztak, azonban 1999-ig amikoris Niecke egy négytagú gyűrűs karbén anionról számolt be, az erőfeszítések nem jártak sikerrel. Dolgozatom célja foszforhelyettesített karbének stabilitásvizsgálata, amihez izodezmikus reakció ( $:CR^1R^2 + CH_4 \rightarrow :CH_2 + CH_2 R^1R^2$ ) energiáját határoztam meg.

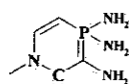
A sík, háromértékű foszfor  $\pi$ -elektronküldő képessége a nitrogénével vetekszik, azonban nagy inverziós gátja miatt ez a tulajdonsága nem érvényesül. Amit energetikailag „nyert” a vegyület a  $\pi$ -donálás által (ehhez sík szerkezet szükséges), azt be is kell fektetnie a foszfor kilapításához. Tehát ha valamely más módon kényszerítjük sík szerkezetre a foszfort, ez az adott foszfino karbént is stabilizálhatja. Ennek egyik módja az, ha a  $\lambda^3$ -foszfor a gyűrűaneláció központi helyzetébe kerül. Ez a feltételezés számításaim során is bebizonyosodott: öttagú és hattagú gyűrűk esetén egyaránt. Amíg a nitrogénhelyettesített karbének izodezmikus reakció energiái a polikondenzáció hatására nem változtak, addig a foszfort tartalmazó analógoknál közel 10 kcal/mol stabilizáció adódott a fenti izodezmikus reakcióban.

További heteroatom jelenlétének hatását vizsgálva a nitrogén és  $\lambda^3$ -foszfor hatása nem szignifikáns. A kétértékű széntől  $\beta$  helyzetben lévő  $\sigma^4$ -foszfor jelenléte azonban növeli az izodezmikus reakció energia értékét az alapmolekulához képest. Az izodezmikus stabilizációja ezen molekulák (1 és 2) esetén eléri már korábban előállított karbének stabilizációs energiáját.

A heterocikluson további amino helyettesítők hatásának szisztematikus vizsgálata után elmondható, hogy leginkább a divalens széntől  $\alpha$  illetve  $\beta$  helyzetben stabilizál. Ez a hatás additív, amennyiben mindkét helyzetben amino csoportot helyeztem a molekulára.



1



2

### A hőmérséklet új, statisztikus mechanikai definíciójának numerikus vizsgálata

Témavezető: Dr. Baranyai András, tud. tanácsadó, ELTE, TTK, Elméleti Kémia tanszék

A hőmérséklet a termodinamika legalapvetőbb fogalmai közé tartozik. Mégis csak nemrégiben H. H. Rugh közleményéből (1997, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 772) derült ki, hogy a Gibbs-féle statisztikus mechanika entrópia-definíciójából vezetve le a hőmérsékletet, a kapott eredmény nemcsak az egyes részecskék impulzusaitól függő (kinetikus) részt tartalmaz ( $T = \Sigma p^2 / 3kNm$ ), hanem egy a részecskék helyzetétől függő (potenciális) tagot is. Ez több szempontból is érdekes.

A kapott hőmérséklet-kifejezésnek különböző körülmények között várhatóan más-más tagja válik meghatározóvá. Ideális gáz esetén, mivel a részecskék között nem tételezünk fel kölcsönhatásokat, a részecskék konfigurációjától függő rész értelemszerűen eltűnik, így visszakapjuk az átlagos mozgási energiaként számított kinetikus hőmérsékletet. Reális rendszerekben viszont a konfigurációs tag szerepe nem hanyagolható el, célunk ennek vizsgálata volt. Külön érdekessége ennek a problémának, hogy a Rugh-féle kifejezésben a kinetikus és a potenciális tagok dimenzionalitása nem azonos, s egyelőre nem ismerünk semmilyen a priori módszert a dimenzió szerinti redukció egzakt végrehajtására.

A részecskék helyének ismeretében mindig számítható a második tag, az ún. konfigurációs hőmérséklet, amely azonos a kinetikus hőmérséklettel, így alkalmas arra, hogy Monte Carlo szimulációkban – ahol az egyes részecskék impulzusát közvetlenül nem ismerjük – ellenőrizni tudjuk az algoritmus működésének helyességét a Boltzmann-faktorbeli és a konfigurációs hőmérséklet összehasonlításával.

Az egyensúlyi termodinamika centrális fogalmai, az entrópia és a hőmérséklet létezése, értelmezése ma is éles viták tárgya az egyensúlytól távoli rendszerek viselkedésének leírásában. Mivel az energiaáram fogalma ezekben a rendszerekben is egzaktul definiálható, igen fontos kérdés annak a változónak a pontos meghatározása, amelynek inhomogenitása hőfluxust eredményez. Az új hőmérséklet-definíció nyilván meghatározó szerephez juthat ebben a problémakörben is.

A dolgozatban azt vizsgálom, hogy a sűrűségtől függően mikor melyik része dominál a levezetett hőmérséklet-kifejezésnek, és milyen feltételekkel alkalmazható a konfigurációs hőmérséklet számítása az egyes szimulációkban.

### A kén- és oxigéntartalmú háromtagú gyűrűs vegyületek bomlásmechanizmusának számítása MR-AQCC módszerrel

Témavezető:

Dr. Szalay Péter, egyetemi docens, ELTE TTK, Elméleti Kémiai Tanszék

A biológiában igen nagy szerepük van a kén-tartalmú szerves vegyületeknek, számos fontos enzim, koenzim tartalmaz -SH csoportot.

Munkámban a kén- és oxigéntartalmú háromtagú gyűrűs vegyületek gyűrűfelnylésének mechanizmusát vizsgáltam, amely igen nagy számítási pontosságot igényel. Mivel egy zárt elektronhéjú és egy nyílt, biradikális állapot kereszteződésénél mindkét állapot megfelelő leírására van szükség, ezért a molekulapályákat az ún. átlagolt MCSCF (Multiconfiguration Self Consistent Field) módszerrel határoztam meg, melyben lehetőség van egyszerre több állapot molekulakoefficienseinek és energiájának optimalására. Ez garantálja a teljes potenciálfelületen való egyenletes leírásmódot.

A nyílt héjú rendszerek energiájának meghatározása igen nehéz feladat a kvantumkémiaiában, ezért a közelítőleg méretkonzisztens elektronkorrelációs MR-AQCC (Multireference Averaged Quadratic Coupled Cluster) módszert alkalmaztam, melynek nagyfokú hatékonysága ilyen estekre bizonyított.

A dioxirán, a ditiirán és az oxatiirán molekulákra végeztem számításokat, összehasonlítottam elektronszerkezetüket, valamint értelmeztem az O-O, S-O, S-S illetve a C-O és a C-S kötések közti hasonlóságokat és különbségeket. Az eredményeket összevettem a klasszikus kémiai, az MO (Molecular Orbitals) és a VB (Valence Bond) szemlélet alapján várta.

### Ionizációs energiák számítása az ionizációs operátor mozgásegyenletével

Témavezető:

Dr. Surján Péter, egyetemi tanár, ELTE, TTK, Elméleti Kémia tanszék

Ionizációs energiák számítása történhet közvetett módon: az ionállapot és a kiindulási állapot hullámfüggvényét külön-külön meghatározva és az energiát kivonva. A másik lehetőség az ún. direkt módszerek alkalmazása, amikor közvetlenül a kiindulási állapot hullámfüggvényéből számítjuk ki az ionizációs energiát. Ilyen pl. a közismert Koopmans-tétel alkalmazása, amikor a Hartree-Fock kanonikus betöltött pályák energiáját feleltetjük meg az ionizációs energiáknak.

Egy, az ionizációs energia számítására elterjedt módszer az EOM vagy EKT néven hivatkozott eljárás. A módszer lehetővé teszi korrelált hullámfüggvények esetén az ionizációs energia számítását a Hartree-Fock módszernél megszokott módon: a Fock-mátrix diagonalizálásával.

A különbség annyi, hogy a Fock-mátrix helyett az ún. általánosított Fock-mátrixot kell diagonalizálni és nem az egységmetrikában, hanem az elsőrendű sűrűségmátrix metrikájában, azaz egy általánosított sajátértékprobléma megoldásával.

A módszer egyik hátránya, hogy általános esetben az általánosított Fock-mátrix nem szimmetrikus. A mátrix nem szimmetrikus része az MCSCF elméletben a pályagradiens, azaz csak optimált pályák esetén kaphatunk szimmetrikus mátrixot. A nem szimmetrikus mátrix sajátértékei ezért torzultak a szimmetrikus megfelelőjéhez képest. Munkánkban egy olyan eljárást vázolunk fel, amelyik gondoskodik a mátrix szimmetriájáról akkor is, ha az alkalmazott hullámfüggvény nem optimált (ami megszokott a kvantumkémiaiában).

A killer EOM-nek elnevezett módszerünk az ionizációs operátornak a megszokottól kismértékben eltérő sorfejtésével állítja elő az általánosított Fock-mátrixot. Az eljárást alkalmaztuk optimálatlan CISD és geminál hullámfüggvényekre.

Eredményeink szerint módszerünk gyakran akkor is helyes ionizációs energiákat ad, amikor más, a szimmetriát figyelembe vevő módszerek nem. Hátránya, hogy drágább és hogy nagyobb bázisoknál még nem teljesen megoldott az általánosított Fock-mátrix sajátértékeiből kiválasztani a megfelelő ionizációs energiákat.

Horváth Zoltán, IV. évf. Vegyészmérnök hallgató  
 Vas Eszter, II. évf. Környezetmérnök hallgató  
 Veszprémi Egyetem, Mérnöki Kar, Radiokémia Tanszék

### Hazai talajok radiocézium kötődési folyamatainak elemzése a sugárterhelés előrejelzés szempontjából (I.)

Témavezetők: Dr. Eged Katalin, GSF (Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit-Institute für Strahlenschutz) Németország  
 Nényei Árpád, PhD hallgató, VE, Radiokémia Tanszék

A hazai talajok jelenlegi, tartós kontaminációja elsősorban a  $^{137}\text{Cs}$  radionuklidból származik, főként hosszú fizikai felezési ideje, és a talajionokhoz való jó kötődése miatt. Mint alkáli fém atomos környezeti tulajdonságaiban hasonlít a  $\text{K}^+$  és  $\text{NH}_4^+$ -hoz és megkötődési, illetve transzportfolyamatai révén a talajnövény, illetve növény-állat táplálékláncon keresztül az ember szervezetébe juthat. A radiocézium talajbani kötődési folyamatainak ismerete fontos a dózis prognosztizálásához. A  $K_d$  (megoszlási hányados) számos esetben csak a talaj igen egyszerű kötődési jellemzőit tükrözi, ezért önmagában kevésbé alkalmazható az időfüggő reverzibilis és irreverzibilis kötődési folyamatok részletes leírására. Több információt hordoz az ún. RIP, amely a kötőhelyek kapacitási és szelektivitási tulajdonságait is figyelembe veszi.

Nyugat-Európában a '90-es évektől kezdve végeznek a dolgozatban bemutatásra kerülő ún. RIP méréseket, ugyanakkor hazánkban jelen dolgozat tartalmazza az első próbálkozásokat.

A talajban lévő radiocézium koncentrációjának vizsgálatát az Európai Unió által támogatott SAVEC kutatás-fejlesztési program keretében végeztük el. Az angolok által kidolgozott eljárást alkalmaztuk laboratóriumi vizsgálataink során, amelynek lényege, hogy meghatározott mennyiségű KCl-ből és  $\text{CaCl}_2$ -ből oldatsort készítettünk, és ezzel vizsgáltuk a különböző talajtípusokat, azok radiocézium megkötőképességét, megoszlási hányadosát.

A módszer konkrét alkalmazását megelőzően teszteltük a kísérleti és a mérőrendszerünket, amely során meghatároztuk az optimális kísérleti paramétereket (pl. telítési idő). A kísérletek kiterjedtek a telítési folyamatok kinetikai elemzésére, és a megoszlási hányados alapoldatbeli  $\text{K}^+$  koncentráció vizsgálatára.

Vas Eszter, II. évf. környezetmérnök hallgató  
 Horváth Zoltán, IV. évf. Vegyészmérnök hallgató  
 Veszprémi Egyetem, Mérnöki Kar, Radiokémia Tanszék

### Hazai talajok radiocézium megkötőképességének vizsgálata (II), kísérleti eredmények

Témavezetők:  
 Dr. Eged Katalin, GSF (Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit-Institute für Strahlenschutz) Németország  
 Nényei Árpád, PhD hallgató, VE, Radiokémia Tanszék

A környezeti radiocézium szennyeződés egyik meghatározó akkumuláló eleme a talaj. Az akkumuláció mértékét rendszerint a steady-state-ben definiált  $K_d$  megoszlási hányadossal fejezzük ki. Ugyanakkor a  $K_d$  számos esetben nem képes az oldatfázis kompetitív ion koncentrációjának figyelembe vételére, s ezért szükséges egy informatívabb paraméter, a RIP meghatározása, amely tekintetbe veszi a specifikus kötőhelyek kapacitás és szelektivitás jellegű tulajdonságait is.

Szisztematikus mintavételezés után, 2000. tavaszán, elkezdődött a hazai talajok RIP-értékének meghatározása a Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszékén. Saját laboratóriumi vizsgálatainkhoz Magyarország öt megyéjének talajmintáit használtuk. A minták több talajtípust tartalmaztak, a homokos alföldi talajtól a szolonyecen keresztül a barna erdőtalajig.

Eredményeink szerint a futóhomokra jellemző a legkisebb RIP-érték. Ennek magyarázata, hogy a radiocézium talajbani megkötődését leginkább a talaj agyagásvány tartalma határozza meg, s ez köztudottan kis mennyiségben van jelen a homokos talajokban. A többi talajminta esetén a kiértékelés sokkal összetettebb, mivel az egyéb kémiai talajjellemzők, mint pl.  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  tartalom, CEC kapacitás, stb. befolyásolják a RIP értékét.

Célunk a mérési eredmények alapján egy magyarországi RIP talajtérkép készítése. Ehhez terveink szerint mintegy 50 különböző helyről származó talajmintát fogunk megvizsgálni.

**Program másodkvantált operátorstringek kontrakcióinak számítására és alkalmazása a spin-megszorításos coupled-cluster elmélet háromszoros gerjesztéseket is tartalmazó egyenleteinek levezetésére**

Témavezető: dr. Szalay Péter docens, ELTE TTK Elméleti kémia tanszék

Dolgozatunkban vázlatosan bemutatjuk azokat az elméleti kémiai módszereket, melyek egyrészt alapul szolgáltak, másrészt hiányosságaikkal megkövetelték a spin-megszorításos coupled-cluster (SRCC) módszer kifejlesztését. Ismertetjük ezt az új, nyílt héjú rendszerekre készített kvantumkémiai módszert, illetve a levezetéséhez használt másodkvantált formalizmust.

A dolgozat fő témája az egyenletek levezetéséhez használt program. Bemutatjuk mind felhasználó szinten a működését, mind programozói szinten a fontosabb részeit. Elhelyezzük a programot az SRCC munka folyamatában és függeléként csatoljuk a programmal számított részeredményeket, melyeket az SR-CCSDT egyenletek megoldásánál használunk.

Egy egyszerű NMR példán bemutatjuk, hogy a program általánosan használható.

**Kémiai kötések kölcsönhatása: másodrendű energia korrekciók geminál hullámfüggvényre**

Témavezető:

Dr. Surján Péter, egyetemi tanár, ELTE, TTK, Elméleti Kémiai Tanszék

Napjainkban, amikor szinte minden tudományágban a specializáció jellemző, egyre jelentősebbé válnak a szemléletes modelleken alapuló elvi módszerek. Különösen az elméleti kémia területén nagyon fontos, hogy a klasszikus kémiai ismerettel rendelkező felhasználók is eredményesen alkalmazhassák a kidolgozott eljárásokat.

Az *ab initio* kvantumkémia új fordulatának tekinthetjük az ún. lineáris skálázásos módszerek megjelenését. Ezek alapja általában a lokalizált leírás mód, amely éppen szemléletességével tűnik ki az egyéb kvantumkémiai eljárások közül. E leírás módon alapul az általunk használt geminál hullámfüggvény is. Felépítésekor az elektron párokon (geminálokon) belül az elektron-elektron kölcsönhatást egzaktul kezeljük, míg a párok közti tasztást a Hartree-Fock (HF) módszerben megszokott átlagolással közelítjük. A geminál hullámfüggvény variációs, méretkonzisztens és bár a HF-hullámfüggvényénél jobb, a molekula egzakt energiáját mégsem adja vissza elég pontosan. Ennek oka az, hogy az elektronpárok közötti kölcsönhatásból hiányzik a korreláció, pedig éppen ez mutatná meg, hogy mennyivel komplexebb a valóságos molekulákat összetartó erő a klasszikus vegyértékképletekben jelölt kötésekénél.

E probléma megoldására két módszert is kidolgoztunk, mindkettő másodrendű perturbációs sémán alapul. Az általam végzett munka során levezettem és programoztam a képleteket, majd teszteltem az új eljárásokat. Az első módszerben újszerű közelítést alkalmazunk a lokális bázisban felírt invertálható Green-függvény mátrixára, mely a HF-referencia állapot közelségén alapszik<sup>2</sup>. Így nagyon gyors, de csak bizonyos keretek között használható algoritmust kaptunk. A második esetben e közelítést kerüljük el. Ekkor igen időigényes módszerhez jutnánk, kihasználva azonban a lokális leírás mód nyújtotta előnyöket, az ún. ritkamátrix technikán alapuló egyenletrendszer megoldás egy stabil, megfelelően gyors és megbízható eljárást eredményez.

Reményeink szerint a kidolgozott módszerek a szemléletesség megőrzésével nyújtanak megoldást a felvetett problémákra, ezenkívül újabb általánosításokra is lehetőséget adnak.

<sup>2</sup> E. Rosta, P. R. Surján, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 80, 96-104, 2000

### Alumíniumfelületen kialakuló film vizsgálata kromát –tartalmú oldatokban *in situ* radioizotópos nyomjelzéses „fólia” –módszerrel

Témavezetők:

Dr. Németh Zoltán, egyetemi docens, VE, MK, Radiokémia Tanszék  
Gáncs Lajos, Ph.D. hallgató, VE, MK, Radiokémia Tanszék

A Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszékének egyik fő kutatási területe a határfelületi jelenségek vizsgálata *in situ* radioizotópos nyomjelzéses módszerekkel, melyek kítűnően alkalmazhatók az elektrokémiai és korróziós kutatásokban. A kutatások fontos irányvonalát adják az alumínium felületen végzett tanulmányok.

Az alumínium egyre fontosabb szerkezeti fém az iparban, amelyet agresszív korróziós behatások esetén mesterséges felületvédelmi eljárásokkal védenek. Korrózióvédelmében igen széles körben alkalmazzák a szervesen inhibitor ionokat (pl. foszfátot, kromátot).

Ezen inhibitoroknak aktuális kölcsönhatási folyamatai az alumínium felületével még nem tisztázottak. Az inhibíciós hatásmechanizmusuk megértésében nagyon fontosak a közvetlen, *in situ* jellegű ionmegkötődési adatok. Ezen információk megszerzésére kézenfekvő megoldást jelent a radioizotópos nyomjelzéses „fólia” –módszer alkalmazása.

Bár az *in situ* radioizotópos nyomjelzéses „fólia” –módszert eredetileg kis- és közepes energiájú  $\beta$  –sugárzó izotópok mérésére fejlesztették ki, megfelelő mérés-technikai és jelfeldolgozási megfontolásokkal lehetővé vált, a „lágy” röntgen –sugárzó  $^{51}\text{Cr}$  izotóp nyomjelzőként való felhasználása is, egy korábban felvázolt lehetőség [1] alapján.

A nyitottkörü potenciálon, gyengén savas oldatokban végzett kromát megkötődési kísérleti eredményeket összevetve az előzőleg foszfát ionok depozíciós folyamataival [2], hasonló mechanizmusokat találtam. Valószínűsíthető, hogy komplex, szimultán felületi jelenségek játszódnak le, melyek közül az anion tartalmú film kiépülése határozza meg a megkötődés mértékét és a kinetikáját. Az elvégzett mobilitás vizsgálatokból kiderült, hogy a kromáttal kiépült felületi réteg esetén gátoltabbak a cserélődési folyamatok, alátámaszva ezzel a kromát ionok inhibíciós preferáltságát a foszfát ionokkal szemben.

Irodalom:

- [1] A. Kolics; G. Horányi; Appl. Radiat. Isot. 47, 551-561 (1996)  
[2] A. Kolics, P. Waszczuk; L. Gáncs; Z. Németh; A. Wieckowski; Electrochemical and Solid-State Letters 3, 369-372 (2000)

### Szimultán elektroszorpciós folyamatok vizsgálata aranyelektrodon $\beta^-$ , illetve röntgensugárzás detektálásán alapuló *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses módszerrel

Témavezető:

Dr. Varga Kálmán, egyetemi tanár, VE-MK, Radiokémia Tanszék

Közismert, hogy az elektrokémiai krómozás során a fémkróm leválasztása kizárólag kénsav vizes oldatában valósítható meg. Számos irodalmi adat utal arra, hogy a krómozás mechanizmusának meghatározó lépése a polikromátok és a  $\text{HSO}_4^-$ -ionok közötti felületi adszorpciós komplex képződése különféle fémfelületeken ([1] és az ott felsorolt hivatkozások).

A közelmúltban nemesfém (Au, Pt) elektrodokon végzett *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses vizsgálatok igazolták, hogy Cr(VI)-tartalmú ionok redukciója során indukált anion ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) adszorpció tapasztalható [2, 3]. A mérési eredmények és az irodalmi adatok alapján joggal feltételezhető, hogy a redukciós folyamat CE mechanizmussal játszódik le, azaz a Cr(VI)-ionok (valószínűleg polikromátionok) és az anionok kémiai reakciójában adszorpciós intermedier képződik a felületen a töltésátlépést megelőzően [3].

A fenti jelenségek tanulmányozására az *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses „fólia”-módszer voltametriás mérésekkel kombinálva rendkívül eredményesen alkalmazható. Különösen igaz ez a  $\beta^-$ -sugárzást emittáló nyomjelzett anionok indukált adszorpciójának vizsgálatára. Ugyanakkor, a Cr(VI)-vegyületek szimultán adszorpciójának (kemisorpciójának) *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses meghatározására *napjainkig nem került sor*. A VE Radiokémia Tanszéken az elmúlt években végzett mérés-technikai fejlesztésekkel, vékony (1 mm vastag) NaI(Tl) szcintillációs, illetve AMPTEK XR-100 Si-félvezető detektor alkalmazásával lehetőség nyílt az  $^{51}\text{Cr}$ ,  $E = 4,9$  keV energiájú röntgensugárzásának mérésére, s ennek révén a Cr-tartalmú speciestek felületi többletkoncentrációjának becslésére.

Előadásomban bemutatom a vizsgálati és detektálási módszer, illetve a jelzett  $\text{HSO}_4^-$  és Cr(VI)-ionok szimultán adszorpciójának polikristályos aranyelektrodon mért előzetes eredményeit. Számítási modell és empirikus kalibrációs összefüggést felhasználva becslést végzek a Cr(VI)-tartalmú speciestek felületi többletkoncentrációjára, valamint az adszorpciós felületi komplex összetételére vonatkozóan.

- [1] Dorgai Cs., Tomcsányi L.: Magy. Kém. Folyóirat 98.63. (1992).  
[2] Nagy M., Baradlai P., Tomcsányi L., Varga K.: ACH Models Chem. 132. 561 (1995).  
[3] Horányi G.: J. Solid State Electrochem. 4.153. (2000).

### A hidratált irídium-oxid elektrokróm átalakulásának vizsgálata

Témavezető:

Dr. Sziráki Laura, egy. docens, ELTE, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

Az irídium elektród felületén potenciálciklizálással előállított hidratált irídium-oxid rétegben az Ir(III)/Ir(IV) átalakulás kinetikáját tanulmányoztam az oldat pH-jának függvényében. Célul tűztem ki az elektród gyakorlati szempontból is fontos tulajdonságainak (pH-érzékelő hatás, nagy töltéstároló képesség) értelmezését.

A filmben lezajló elektrokróm reakció tanulmányozására egyen-és váltóáramú technikákat egyaránt alkalmaztam, s igyekeztem a különböző módszerekkel mért eredmények közötti megfeleltetéseket megtalálni.

Az egyensúlyi potenciál szokatlan, közel  $-90\text{mV/pH}$ , pH függésére már a ciklikus voltammetriás mérések választ adnak. A potenciál-pH görbe valójában nem lineáris a teljes pH intervallumban, vagy különböző meredekségű szakaszokból áll, mert a pH változás megváltoztatja az Ir(IV)/Ir(III) arányt, amely a  $E^\circ$  értékének látszólagos pH függését okozza.

Az impedanciadiagramok alapján az elektród viselkedését modellező helyettesítő kapcsolásokban sikerült szétválasztani a redoxifolyamat közbeni elektroneutralizációs lépést a víz töltődésének kompenzációját biztosító elleniontranszporttól. Az elektron- és a protontranszfer folyamatok szoros csatolódása miatt, az oxidban a protontranszport az oxidláncon lévő  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OH}_2$  csoportok közötti irányított protoncserével valósul meg.

Mérési eredményeim alapján megmagyarázom a savban tapasztalt fő töltéstároló csúcs és a lúgban tapasztalt I. csúcs kinetikai hasonlóságát. Lúgban a II. töltéstároló csúcs az oxidációt követő sav-bázis reakcióban keletkező vízmolekuláknak tulajdonítható, mivel a vízmolekulák oxidvázban való koordinálódásakor új, addig a reakció szempontjából gátolt Ir helyek képződhetnek.

Az oxidfilm által tárolt nagy mennyiségű töltés részben a redoxreakció lefolyásához szükséges töltéshordozók transzportjának, részben pedig az oxidváz redukció és oxidáció során végbemenő töltődését kompenzáló ellenionok mozgásának köszönhető.

Az elektród impedanciaválaszának feldolgozása során egyéb hatásokat is figyelembe kellene még venni, elsősorban az elektród porozitását, mely jelentős mértékben befolyásolhatja az elektrokróm reakciókor mérhető impedancia választ.

### Szénklaszterek előállításának kontrollált nanoszerkezetű Rh/TiO<sub>2</sub>(110)-(1x2) felületen \*

Témavezető:

Dr. Berkó András, tudományos főmunkatárs, SZTE, MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport

Az oxidfelületeken hordozott nemesfém nanorészecskék különböző gázokkal történő kölcsönhatásának atomi léptékű tanulmányozása rendkívüli jelentőségű számos modern nanotechnológiai eljárásban. A pásztázó alagútmikroszkópia (STM, Scanning Tunneling Microscopy) alkalmazása kétségtelenül áttörést hozott a fém-oxid határfelületek vizsgálatában, s nagymértékben hozzájárulhat a heterogén katalízis elemi folyamatainak jobb megértéséhez is. A TiO<sub>2</sub> széles körben használt és vizsgált hordozó a nemesfém-katalizátorok vonatkozásában.

A Reakciókinetikai Kutatócsoport munkatársai által kidolgozott módszer alapján - a Rh párologtatási körülményeinek alkalmas megválasztásával - előre meghatározott átlagos eloszlásban és méretben (átlagos átmérő: 1,5 - 20 nm) tudunk létrehozni hordozott Rh-krisztallitokat TiO<sub>2</sub>(110)-(1x2) felületen [1]. *A jelen munka első részében STM-mérésekkel illusztrálom a növesztési eljárás hatékonyságát a felületi Rh-nanorészecskék távolságának és nagyságának szabályozására vonatkozóan.*

Ismeretes, hogy a felületi szén köztitermékként számos katalitikus reakcióban játszik fontos szerepet. A különböző katalitikus reakciókban keletkező szén mennyisége sok esetben a felületi fém mennyiségének többszöröse is lehet, ami azzal volt magyarázható, hogy a fém keletkező szén valószínűleg átvándorol az oxid-hordozóra [2]. Amint a jelen munkában igazoljuk, ezt a jelenséget kitűnően lehet követni pásztázó alagútmikroszkópiával. *A dolgozatomban második felében tehát Rh/TiO<sub>2</sub>(110)-(1x2) modellkatalizátorokon a CO diszproporcionálódása során kialakuló szén nanorészecskék felületi diffúziós tulajdonságait vizsgáltam.* Kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy a CO adszorpciója (500 K, 10 mbar) hatására a 10-15 nm átmérőjű, 50-60 nm átlagos távolságban növesztett Rh-nanorészecskéken nagy mennyiségű szénklaszter keletkezik, melyek egy része átvándorol a hordozó felületére.

\*A kutatási témában közlemény jelent meg:

A. Berkó, T. Bíró and F. Solymosi: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2506.

[1] A. Berkó, G. Klivényi, F. Solymosi: *J. Catal.* **182** (1999) 511.

[2] A. Erdőhelyi, F. Solymosi: *J. Catal.* **84** (1983) 446.

### A diffúzióállandók meghatározására szolgáló rétegződési módszer továbbfejlesztése

Témavezető:

Dr. Peintler Gábor, tanársegéd, SZTE TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

A rétegződési — vagy ismertebb nevén "schlieren" — módszer már évtizedek óta ismert és használt mind elektrolitok, mind nem disszociáló anyagok oldataiban diffúzióállandók meghatározására. Kényelmessége és viszonylagos gyorsasága miatt hallgatói laboratóriumi gyakorlatokon is gyakran szerepel feladatként.

Az SZTE Fizikai Kémiai Tanszékén is ezt a módszert próbálták alkalmazni néhány elektrolit vizes oldatára. Ezek a vizsgálatok arra utaltak, hogy a számításokhoz alkalmazott egyenlet levezetése során olyan egyszerűsítő feltételezésekkel éltek, amelyek nem igazak. Témavezetőm kidolgozott egy olyan kiértékelési módszert, amely egyáltalán nem használ elhanyagolásokat. Ennek használata lehetővé teszi a diffúzióállandók kb. 1%-os pontosságú meghatározását, szemben a régi módszerrel, amely az irodalom szerint legjobb esetben is csak 5–10%-os pontosságú volt.

Tudományos Diákköri munkaként az volt a feladatom, hogy a továbbfejlesztett módszer helyességét és alkalmazhatóságát igazoljam. Kísérleti rendszerekként a szacharóz vizes oldatait választottuk, mivel ezekben történt a legtöbb mérés a rétegződési módszerrel, és más módszereket is cukoroldatokban vizsgálták a legjobban.

Dolgozatomban:

- bemutatom a "klasszikus" rétegződési módszer egyenletét és irodalmát,
- részletezem az elvégzett kísérleti munkát, valamint a mérési körülményeket,
- a kísérleti adatok klasszikus kiértékelésén keresztül bemutatom az eredeti módszer hiányosságait,
- részletezem a továbbfejlesztett értékeléshez használt egyenlet levezetését,
- az új módszer segítségével is kiértékelem a kísérleti adatokat és
- összevetem a kétféle módszerrel kapott eredményeket, valamint az irodalmi adatokat.

### Termikus folyamatok kinetikai vizsgálata reakciókaloriméterrel

Témavezető:

Dr. Dallos András, egyetemi docens VE-MK, Fizikai Kémia tanszék

A biológiai, kémiai, fizikai folyamatok nagy többségét hőeffektusok kísérik. A hő és a hőáram mérését szolgáló módszerek sokféle, változatos kutatási eszköz alkalmazását teszik lehetővé. A legérzékenyebb technikák közé tartozik a mikro-kalorimetria is, amelynek segítségével kis tömegű mintában (5-1000 mg) keletkező, gyenge hőáramot is regisztrálhatunk, és nyomon követhetjük a változások időbeli lefutását izoterm illetve nem izoterm esetben egyaránt.

Annak ellenére, hogy a mikro-kalorimetria egy általánosan alkalmazható és sokat ígérő kutatási eszköz, számos területen az alkalmazása még kísérleti stádiumban van.

Munkám első részében reakció-kalorimétert alkalmazva egy lépésben vizsgáltam különböző festékhígítók gőzeinek adszorpcióját aktív szén adszorbensen és meghatároztam az adszorpció egyensúlyi, energetikai és kinetikai jellemzőit. Az adszorpció folyamat sebességére jellemző anyagátadási tényezőt újszerű módon, az adszorpció során felszabaduló hőáram változásából határoztam meg.

Munkám második részében a nyomásmérővel ellátott reakció-kaloriméterrel a nitrocellulóz termikus bomlási folyamatának hőtermelését és kinetikáját tanulmányoztam. A korábbi módszerektől eltérően nem csak a hőáramból határoztam meg a termikus bomlási folyamat aktiválási energiáját, hanem a robbanás pillanatában bekövetkező nyomásváltozásból is.

Elvégezve a két módszer összehasonlítását, megállapítottam, hogy a reakció-kaloriméter hőáram adatain alapuló kinetikai elemzések valóságos adatokat szolgáltatnak robbanásszerűen gyors termikus bomlási folyamatok esetén is.

### Szililének stabilitásának és dimerizációjának kérdései

Témavezető:

Dr. Veszprémi Tamás, tudományos tanácsadó, BME, Szervetlen Kémia tanszék

Munkám során a 2. és 3. periódus elemeivel szubsztituált szililének(HSiY), és néhány gyűrűs szililén dimerizációval szembeni stabilitását vizsgáltam kvantumkémiail módszerekkel. Megvizsgáltam a diszilén alakulás és a gyűrűs dimerizáció lehetőségét is. Választ kerestem arra, hogy van-e összefüggés a szililének izodezmikus reakcióhője és dimerizációs energiája között. Eredményeim a következők:

1, Meghatároztam a 2. és 3. periódus elemeivel szubsztituált szililének, szilánok és diszilének egyensúlyi geometriai paramétereit. A HSiY kötőszög kb.  $15-20^\circ$ -kal nagyobb a szililénekben, mint a szilánokban. Ennek oka, hogy a szilánban a Si  $sp^3$  hibridállapotú, míg a szililénekben a Si-hoz kapcsolódó magányos elektronpár s-jellegű, és így a Si a kötéseiben p-jellegű pályákkal vesz részt. A diszilének közül a legtöbb esetben a cisz izomer a stabilisabb.

2, Y= $NH_2$ ,  $PH_2$ , OH és SH esetén megvizsgáltam a gyűrűs dimerizáció lehetőségét. A két előbbi szubsztituens esetén 2, a két utóbbi szubsztituens esetén öt izomer létezik. Második derivált számítások alapján valamennyi konformáció valódi minimum a hiperfelületen.

3, Kiszámítottam a megvizsgált szililének izodezmikus reakcióhőjét és dimerizációs energiáját. Ezek az értékek jóval magasabbak, mint a karbének esetében, amelynek oka a diszilének instabilitása. A két érték között karbének esetében nagyon jó lineáris kapcsolat van, szililének esetében azonban korreláció sokkal gyengébb. Ennek oka valószínűsíthetően az, hogy míg a karbének dimerizációja minden esetben alkénhez vezet, addig a szililének dimerizációja több úton mehet végbe, többféle termék képződhet. Az eddig előállított szililének figyelembe vétele jelentősen javítja a korrelációt, ezért nagyon nagy szükség van rájuk az összefüggés megállapításakor.

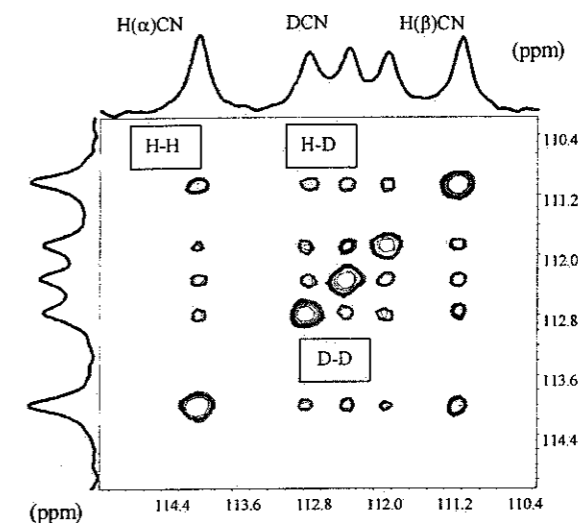
4, A dimerizációs energiát ábrázoltam  $\Sigma\Delta E_{ST}$  függvényében is. A kapott pontok jól illeszkednek egy egyenesre, amely azt jelenti, hogy a diszilének stabilitása megjósolható az alkotó szililének szinglett-triplett energiakülönbségével.

### $^{13}C$ -NMR alkalmazása H/D kinetikai izotóphatás vizsgálatára

Témavezető:

Dr. Bánya István, egyetemi docens, DE, TTK, Fizikai Kémia tanszék

A kinetikai izotóphatás igen fontos forrása az átmeneti komplex szerkezetéről alkotott képnek. A legnagyobb mértéke és így jelentősége a H/D izotóphatásnak van. Munkánkban a HCN és  $H_2O$  közötti protoncsere reakciókat tanulmányoztuk, és ennek során merült fel az izotóphatás mérésének igénye. A H-C/D-C skaláris csatolás segítségével egy  $^{13}C$ -NMR-méréseken alapuló technikát dolgoztunk ki.



1. ábra

Az 1. ábrán a HCN-DCN elegy vizes oldatának  $^{13}C$  2D EXSY spektrumát mutatjuk be. Látható, hogy minden izotópkombináció ad cserecsúcsot. Ezeket kvantitatívan értékeltük a H/D arány függvényében, és jelentős kinetikai izotóphatást ( $k_{HH}/k_{DD}\approx 5$ ,  $k_{HH}/k_{HD}\approx 5$ ) észleltünk. A mérési eredmények alapján a reakció finom mechanizmusára teszünk javaslatot. Az átmeneti komplex valószínűleg hidrogénhidas szerkezetű.



### Hidrogenáz enzim rögzítése elektronvezető polimerben

Témavezetők:

Dr. Visy Csaba, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Fizikai Kémia Tanszék  
Peintler-Kriván Emese, PhD-ösztöndíjas, SZTE, TTK, Fizikai Kémia Tanszék

Nagyarányú kutatások folynak annak érdekében, hogy az enzimeket az élő szervezetten kívül alkalmazzák. Ennek érdekében az enzimeket valamilyen módon rögzíteni kell. Az immobilizáció célja a vízben oldható enzim molekula beágyazása ill. megkötése egy közegben, amelyből a vizes közeg nem tudja kioldani: azaz az enzim molekulák stabil megkötése úgy, hogy azok működés közben ne távozzanak el, de ugyanakkor maga a rögzítés ne befolyásolja működésüket, katalitikus aktivitásukat.

A rögzített, redoxi folyamatokat katalizáló enzimek működéséhez elektronforrást kell biztosítani; ehhez a fémes hordozón való megkötés megfelelő, de azon általában dezaktiválódnak az enzimek. Szigetelő polimerekben jól rögzíthetők, de ilyenkor az elektronadagolás nem biztosított. Ezt a problémát oldja meg a vezető szerves polimerben való rögzítése. A polipirrol mint elektronvezető polimer alkalmas erre a célra. Sajátos szerkezetének köszönhető, hogy benne az enzim molekula aktivitását megőrizve rögzül, és mindemellett a szubsztrát-enzim kölcsönhatásnak sincs akadálya.

A kísérleti munkám során polipirrolfilmet állítottam elő, ami könnyen megvalósítható a monomer vizes oldatának elektrokémiai oxidációjával, majd e filmbe hidrogenáz enzimet rögzítettem. Korábbi tapasztalatok szerint pirrol polimer könnyen leválasztható platina felületére, de a mi célunk elsősorban az volt, hogy a platinán kívül találjunk még olyan hordozókat, amelyek alkalmasak arra, hogy felületükön polimerréteget alakítsunk ki úgy, hogy ebben a rétegben az enzimet is rögzíteni tudjuk.

Munkaelektrodként többféle fémeket alkalmaztunk, ezek közül a rozsdamentes acélt találtuk a legmegfelelőbbnek a további kísérleteinkhez. A filmleválasztást enzim jelenlétében is elvégeztük. A leválasztott filmek elektrokémiai tulajdonságait stabilitási és reverzibilitási szempontból ciklikus voltametriával vizsgáltuk.

A vizsgálataink bizonyították, hogy ez a módszer ígéretes az enzim rögzítésére: mind a platina mind a rozsdamentes acél felületeken leválasztott polimerben rögzített enzim aktív maradt.

### Gáz-folyadék kölcsönhatások vizsgálata gázkromatográfiával

Témavezető:

Dr. Görgényi Miklós, egyetemi docens, SZTE, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

Gázkromatográfiában igen kevés pontos mérési adat van a gáz-oldat megoszlási egyensúly termodinamikai paramétereire, ezek hőmérséklet függésére.

E hiányosság részbeni pótlására meghatároztuk a gázkromatográfiás megosztófolyadékok polaritásának jellemzésére használt ún. McReynolds vegyületek és n-alkánok oldási entalpiáját és az oldandó anyag hőkapacitásának változását különböző polaritású gázkromatográfiás megosztófázisokon. Ezen vegyületek különböző típusú van der Waals kölcsönhatásokat létesítenek a megosztófázissal.

Az említett vegyületek retenciós faktorait ( $k$ ) 60-100 °C-os hőmérséklet tartományban határoztuk meg. Ilyen széles hőmérséklet tartományban az oldási entalpia hőmérséklet függése észlelhető, matematikai módszerekkel meghatározható az alábbi, általunk levezetett összefüggésből:

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta_{old}H}{RT} + \frac{\Delta_{old}C_p}{R} \left[ \ln \frac{T}{298} + \frac{298-T}{T} \right] + C \quad (1)$$

ahol  $\Delta_{old}H$  az oldási entalpia

$$\Delta_{old}H = -\Delta_{pár}H + H^F \quad (2)$$

$\Delta_{pár}H$  a párolgási entalpia,  $H^F$  a többleentalpia,  $\Delta_{old}C_p$  a vizsgált anyag szolvatált- és gáz állapotbeli hőkapacitásának különbsége,  $C$  hőmérséklettől független állandó.

Összehasonlítottuk a tiszta folyadék moláris hőkapacitását a szolvatált állapotra kapott  $C_p(\text{sol})$  értékével. E két mennyiség általában közel áll egymáshoz, de néhány esetben a mérési hibát meghaladó különbségek észlelhetők. A hőkapacitások különbségéből így információt kapunk az oldott anyag - megosztófázis kölcsönhatásról, a folyadék szerkezetének esetleges változásáról.

Megállapítható, hogy az általánosan használt megosztófolyadékok esetén a  $\Delta_{old}C_p$  változásában periódikus változás van, a megosztó fázis fizikai-kémiai sajátosságának (pl. a kavitás méretének változása) függvényében.

### Gőz-folyadék egyensúlyi adtok meghatározása kapilláris gázkromatográfia segítségével

Témavezető:

Dr. Dallos András, egyetemi docens VE-MK, Fizikai Kémia Tanszék

A kapilláris gázkromatográfia lényegesen gyorsabb méréseket tesz lehetővé, mint a töltött oszlopos gázkromatográfia és segítségével a nagyobb indextartományba eső anyagok is vizsgálhatók. A kapilláris GC ismert hátránya, hogy nem tudjuk pontosan a kapillárisra felvitt állófázis tömegét. Megoldást a Kováts-féle retenciós index rendszer jelenthet, alkalmazásával a kapilláris oszlopon mért relatív retenciós adatokból (retenciós index) abszolút retenciós jellemzők (pl. fajlagos retenciós térfogat) számolható.

Munkám során több mint 100 vegyület retenciós indexét határoztam meg nagy molekulatömegű parafinokkal (C67, C103) és különböző izolált funkciós csoportokat (-OH, -CN, -OCH3, -CF3, -SH) tartalmazó állófázis-filmmel bevont kapillárison. A n-alkánok töltött oszlopon mért retenciós jellemzőinek felhasználásával kiszámítottam a vizsgált vegyületek gőz-folyadék egyensúlyi jellemzőit (Henry-állandó, standard kémiai potenciál különbség), valamint a gőz-folyadék egyensúlyra jellemző standard kémiai potenciál különbség hőmérsékletfüggését leíró Kirchhoff-egyenlet paramétereit. Kísérleti adataimat irodalmi adatokkal összehasonlítva megállapítottam, hogy a kapilláris oszlopon mért gőz-folyadék egyensúlyi adatok jól egyeznek a töltött oszlopon nyert értékekkel.

A kapilláris oszlopon meghatározott adatokkal kiegészített gázkromatográfiás adatbázisra támaszkodva LSER (Linear Solvation Energy Relationship) típusú korrelációs egyenleteket állítottam fel a vizsgált vegyületek egyéb gőz-folyadék egyensúlyi jellemzőinek a számítására. Megállapítottam, hogy a félempirikus (LSER) modellek segítségével gázkromatográfiás adatok felhasználásával jól becsülhető a szerves vegyületek normális forráspontja és a gőz-folyadék egyensúlyi megoszlási hányadosa nem definiált összetételű folyadékfázis (olívaolaj) esetén is.

### Gőz-folyadék egyensúlyok mérése és számítása töltött oszlopos gázkromatográfiás adatok alapján

Témavezető:

Dr. Dallos András, egyetemi docens VE-MK, Fizikai Kémia Tanszék

A gázkromatográfia gyors és pontos módszer gőz-folyadék egyensúlyok mérésére. Felhasználásával információkat nyerhetünk az oldószer és az oldott anyag molekulái, illetve a molekulákat felépítő atomcsoportok közötti kölcsönhatásokat befolyásoló tényezőkről (például hőmérséklet, szterikus gátlás).

Töltött oszlopos gázkromatográfia alkalmazásával meghatároztam 150, különböző funkciós csoportokat tartalmazó vegyület (alkánok, alkének, alkinek, aromások, oxigén-, nitrogén, kén-tartalmú vegyületek) retenciós jellemzőit (Kováts-index, fajlagos retenciós térfogat, stb.) 90-190°C hőmérséklet intervallumban, terciér helyzetű hidroxilcsoportot tartalmazó állófázison (TOH). A mérési adatokból kiszámítottam a gáz-folyadék egyensúlyok jellemző paramétereit (Henry-állandó, megoszlási hányados) és a gáz-folyadék fázisátmenetre jellemző standard kémiai potenciálkülönbség hőmérsékletfüggését leíró Kirchhoff-egyenlet paramétereit ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta C_p$ ). A közel kétezer mérési adat teljessé tette azt a több, mint negyvenezer adatból álló adatbázist, amely a különféle interaktív atomcsoportot (OH, CN, SH, OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>) tartalmazó, Apolane 78 (C<sub>78</sub>H<sub>158</sub>) alapú oldószercsalád tagjain mért adatok alkotnak.

Mérési adataimat összevettem a primer (POH) ill. szekunder (SOH) helyzetű hidroxilcsoportot tartalmazó állófázisokon mért retenciós jellemzőkkel, és megállapítottam a szterikus gátlás intermolekuláris kölcsönhatásokra és gáz-folyadék egyensúlyokra gyakorolt hatását.

Kimutattam, hogy a C78 oldószercsalád állófázisain mért GC adatok jól korrelálnak a hasonló atomcsoportot tartalmazó, illékony oldószerekben mért fázisegyensúlyi jellemzőkkel. A kapott LSER-típusú korrelációs egyenletek lehetővé teszik az illékony oldószerekben, alacsony hőmérsékleten várható gáz-folyadék egyensúlyok GC adatok alapján történő becslését.

### Aggregáció folyadék-levegő határretegben

Témavezetők:

Dr. Hórvölgyi Zoltán, egyetemi docens, BME, VEK, Fizikai Kémia Tanszék  
Dr. Kertész János, egyetemi tanár, BME, TTK, tanszékvezető, Elméleti Fizika Tanszék

Munkám során 75 µm-es üveggyöngyök víz-levegő határfelületen végbemenő aggregációját vizsgáltam. Számítógépes modellt fejlesztettem, melynek eredményeit összevettem a valós kísérletek tapasztalataival. A aggregáció szimulációját dinamikai problémaként közelítettem meg, ennek során a részecskék találkozását és összekapcsolódását a távolra ható interpartikuláris vonzóerők, és a határfelületi folyadékáramok kialakításával segítettém elő.

A valós kísérletek során a felszínre szórt gyöngyök felületi sűrűsége, a szubfázis minősége pontosan szabályozható, a részecskék felületének nedvesíthetősége kémiai felületkezeléssel (szililezéssel) módosítható. Ezeken a paramétereken keresztül a rendszerben fellépő kölcsönhatások jellege, relatív súlya beállítható, így a modellrendszeren nyert eredmények hozzájárulhatnak a növekedési folyamatok (pl. kolloid aggregáció) megértéséhez. Munkám fő célkitűzései: megvizsgálni az aggregáció kinetikáját, a kialakult aggregátumok szerkezetét, valamint rámutatni a méreteloszlás és az aggregációs mechanizmusok kapcsolatára. Ehhez különböző kezdeti paraméterű rendszerek dinamikáját vettem össze, és komputer-szimulációs kísérletekkel erősítettem meg feltevéseimet.

Alapvetően két különböző növekedési modellt vizsgáltam meg. Az egyik esetben minden kialakított részecske-részecske kapcsolat maradó (megfelel a hidrofób gyöngyök aggregációjának), míg a másikban - habár az összekapcsolódás irreverzibilis - a kialakuló "kötések" szöge a kapcsolódás után megváltozhat (analóg a hidrofil gyöngyök rendszerével).

A számítógépes kísérletekkel megmutattam, hogy az átrendeződés mértékének növelése a fraktáldimenzió növekedését eredményezi, ami teljesen összhangban van a valós kísérleti eredményekkel. A szimulációs vizsgálatokból származtatott kinetikai függvények alakja jó egyezést mutatott a valós kísérletek megfelelő függvényeinek alakjával. Kapcsolatot találtam a Smoluchowski-egyenlet magfüggvénye, a kialakult aggregátumok méreteloszlása és az aggregációs mechanizmusok között. Végül rámutattam a folyadékfelszín termikus inhomogenitásából származó határfelületi áramlások nem elhanyagolható voltára.

### Kutyatejből izolált diterpén vegyületek molekulaszervezetének meghatározása NMR-spektroszkópiai módszerekkel

#### Témavezetők:

Evanics Ferenc, tanszéki mérnök, SZTE, GYTK, Gyógyszeranalitikai Intézet,  
Martinek Tamás, egyetemi gyakornok, SZTE, GYTK, Gyógyszerkémiai Intézet,  
Dr. Körtvélyesi Tamás, egyetemi docens, SZTE, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

A gyógynövényekből kinyert anyagok nemcsak mint potenciális gyógyszerek jelentősek a gyógyszerkutatás számára, hanem mint kémiai szintézisek kiindulási, illetve modell vegyületei is fontosak. E vegyületek molekulaszervezetének megismerése előrelépést jelent a biológiai hatások és szerkezetük közötti összefüggés(ek) megismerésében is.

A merev kutyatej (*Euphorbia serrulata*) nevű növényből több diterpén-vegyületet izoláltak az SZTE, Gyógyszerésztudományi Kar, Farmakognóziái Intézetében. Két izolált diterpén molekulaszervezetét NMR-spektroszkópiai módszerekkel tanulmányoztuk. A molekulaszervezet meghatározásához először  $^1\text{H}$ -NMR és  $^{13}\text{C}$ -NMR mérések történtek, majd a  $\text{CDCl}_3$ -ban oldott minta HMQC, COSY, HMBC és NOESY spektrumait vettük fel, amelyek alapján a teljes hozzárendelést elvégeztük. A NOESY-spektrum integrálása során kapott eredmények felhasználásával a molekulában található protonok közötti távolságokat számítottuk, így a molekula egyensúlyi geometriája 5%-os hibahatáron belül további számításokban becsülhető.

A molekula egyensúlyi geometriáját számítási kémiai módszerekkel határoztuk meg. A számítások megkezdése előtt az NMR-spektrumok alapján megalkottuk a molekulák durva térbeli szerkezetét. A molekula kezdeti geometriáját szemempirikus kvantumkémiai számítások segítségével (AM1, PM3) határoztuk meg teljes geometriai optimalizálással. A molekulában található atomok közötti távolságokat a NOESY-spektrumból kapott távolságadatokkal, mint megkötésekkel összehasonlítva több száz szerkezetet számítottunk a "distance geometry" módszer felhasználásával. Az 5 legjobb szerkezettel további számításokat végeztünk szemempirikus kvantumkémiai módszerekkel.

### Az etil-cianát ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCN}$ ) és a 2,2,2-trifluoroetil-cianát ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCN}$ ), valamint prekursoraik kvantumkémiai és infravörös spektroszkópiai vizsgálata

#### Témavezető:

Dr. Pasinszki Tibor, egyetemi docens, BME VEK, Szervetlen Kémia Tanszék

Alkil-cianátok és izocianátok, melyek néhány képviselőjével foglalkozik dolgozatom, már a XIX. század vegyészeti számára is ismertek voltak. A XX. században ezek az anyagok a vegyipar nélkülözhetetlen anyagaivá váltak. Legnagyobb mértékben a műanyag- és gyógyszeripar használja fel őket különböző szerves szintézisek, polimerizációs reakciók kiindulási anyagaként (poliuretán habok előállítására), növényvédőszer előállítására. Változatos tulajdonságaik számos felhasználási lehetőséget jelentenek, és ebből a szempontból különösen érdekes új pszeudohalogenidek előállítása és vizsgálata, mely utat nyithat új felhasználások felé. Kutatómunkám eredetileg az etil-cianát ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCN}$ ) és a 2,2,2-trifluoroetil-cianát ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCN}$ ) előállítására, kvantumkémiai és infravörös spektroszkópiai szerkezetvizsgálatára, valamint stabilitási kérdések tisztázására irányult. Munkámhoz a B3LYP/6-311+G(2d,2p) kvantumkémiai számítási szintet használtam. A két vegyület vizsgálatát nem pusztán a szerkezeti érdekességük indokolta, hanem az az irodalomban megtalálható érdekesség is, amely az etil-cianátot instabil anyagnak, a  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCN}$ -t pedig stabil, desztillálható anyagnak írta le. A kísérleti munka során azonban rá kellett döbbernem, hogy az irodalomban megadott adatok tévesek: az a reakció, amely a  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCN}$ -hez vezet, valójában egy eddig ismeretlen molekulát, a bisz(2,2,2-trifluoroetil)-imidokarbonátot ( $\text{NH}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ ) szolgáltat. E molekulának tanulmányozása kutatómunkám részévé vált. Érdekes módon ennek termolízise eredményezte a  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCN}$  első előállítását.

Munkámhoz kapcsolódott a termodinamikailag stabilabb  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NCO}$ -molekula valamint az etil-cianát előállításához használt vegyületnek, az etil-xantamidátnak ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)NH}_2$ ) kvantumkémiai és infravörös spektroszkópiai vizsgálata. Ezeket a nagyobb molekulákat B3LYP/6-31G(d,p) módszerrel vizsgáltam.

### Az azafoszfol lítium komplexei szerkezet és aromaticitás

Témavezető:

Dr. Veszprémi Tamás, BME, Szervetlen Kémia tanszék

A Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszékének Elméleti Kémiai Kutatócsoportja az 1990-es évtől kezdve végez kutatásokat a foszfort, nitrogént és arzént tartalmazó öttagú heterociklusos vegyületek elektronszerkezetének és aromás jellegének feltérképezésére elméleti kvantumkémiai, illetve – ahol ez lehetséges – He I fotoelektron-spektroszkópiai módszerekkel.

A Greifswaldi Egyetem és a Budapesti Műszaki Egyetem között fennálló együttműködés keretében kutatócsoportunk bekapcsolódott azon különleges komplex vegyületek szerkezetének vizsgálatába is, melyekben a központi atom valamely nehéz d-elem (pl.: Mn, Fe, Co) helyett, az előzőekhez képest könnyű, kis átmérőjű, I. főcsoportbeli elem, a lítium.

Munkám célja, hogy elméleti kvantumkémiai számításokkal feltérképezve a Li-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NP potenciális energiahiperfelületet felderítsem az egymástól szerkezetükben és aromás jellegükben is jelentősen különböző azafoszfol molekulák (I, II) lítiummal képzett stabilis komplex vegyületeinek elektronszerkezetét és aromás jellegét.

### Néhány [Cu(NN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> komplex fotofizikai sajátságainak meghatározása

Témavezetők:

Dr. Horváth Attila, Egyetemi Tanár, Tanszékvezető, VE-TK, ÁSZKT

Az elmúlt évtizedekben a szervetlen fotokémikusok figyelmé főként olyan rendszerek sajátságainak megismerésére irányult, melyeknek látható fotonokkal gerjeszthető legkisebb energiájú tripllett állapotáról hatékony energia- és/vagy elektronátadás következik be. McMillin és munkatársainak a '80-as évek elején kezdett kutatásai alapján kiderült, hogy a réz(I)-1,10-fenantrolin komplexek és származékaik is – a Ru(II) diimin ligandumokkal képzett komplexeihez hasonlóan – ilyen vegyületek. A vegyületcsoport jellemzője, hogy a szinképekben a látható fény tartományában nagy elnyelési együtthatóval jellemezhető töltésátviteli sáv figyelhető meg. Várható tehát, hogy a Nap Föld felszínére érkező energiájának jelentős hányadát már kis koncentráció esetén is elnyelik ezek a molekulák.

A TDK munkám során irodalmi források alapján előállítottam két [Cu(NN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> komplexet, nevezetesen a [Cu(dmp)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (ahol dmp: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin), és a [Cu(bcp)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (ahol bcp: 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin) vegyületeket, melyeknek tisztaságát különböző spektroszkópiai módszerekkel ellenőriztem.

A komplexek látható-ibolyántúli elnyelési és kisugárzási szinképeit diklór-metán oldószerrel készített oldatokat használva vettem fel. Az elnyelési szinképek lézer impulzussal előidézett változását ns-os időfelbontással követtem nyomon. A lumineszcencia kvantumhasznosítási tényezőket [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> referencia anyag segítségével, Demas, J.N. által 1983-ban publikált összefüggés alapján határoztam meg. Lézervillanófény-fotolízis kísérletek eredményeiből dekonvolúciós módszerrel határoztam meg a komplexek legkisebb energiájú, gerjesztett állapotának élettartamát 303K-en. Vizsgáltam az élettartamok hőmérsékletfüggését diklór-etán oldószerben, továbbá meghatároztam a foszforeszcenciát mutató részecskék néhány elektronakceptorral lejátszódó kioltási reakciójának sebességét. A mért adatokból meghatároztam a komplexek legkisebb energiájú tripllett gerjesztett állapotát jellemző sugárzásos és sugárzásmentes energiavesztési folyamatok sebességét. A tapasztalt különbségeket a ligandumoknak a gerjesztést és az energiavesztést kísérő szerkezeti átalakulást erősen, vagy kevésbé gátló jellegével értelmeztem.

### Hidroxiétán-difoszfonsav/HEDP/ megkötődésének kinetikája hidroxiapatiton , mint csontot modellező anyagon

Témavezetők:

Dr. Kónya József, tszv. egyetemi tanár, DE, TTK, Izotópalkalmazási tanszék  
Dr. M. Nagy Noémi, tudományos főmunkatárs, DE, TTK, Izotópalkalmazási tanszék

Az elmúlt évtizedekben egyre nagyobb teret nyert a radioaktív izotópok orvosi alkalmazása mind diagnosztikai, mind terápiás célra. Mindkét alkalmazás előfeltétele, hogy a radioaktív izotóp pontosan a kóros képződményhez és csak oda jusson el.

A csontmátrixon jelentkező kóros képződmények felderítésében és terápiájában az úgynevezett csontkereső komplexképzők, vagy csontaffin vegyületek használhatók. A csontaffin vegyületek egyik nagy családja a foszfonátok. Ezek közé tartozik a HEDP, amit kísérleteimhez használtam.

Az utóbbi két évtizedben megjelent cikkek nem foglalkoznak a HEDP és a csont- mátrix reakciójának kinetikájával és adszorpciós egyensúlyával.

Ezért hidroxiapatiton, mint modell anyagon vizsgáltam a HEDP megkötődését. A hidroxiapatitra azért esett a választás, mivel ez a csontmátrix szerves összetevője.

Kísérleteim során állandó tömegű szorbenst állandó mintatérfogatban különböző koncentrációjú HEDP oldatokkal növekvő ideig keverttem. A kísérleteket 2, 20 és 37 Celsius-fokon végeztem,  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  M koncentrációtartományban. A folyamatot – az adszorpciót – radioaktív nyomjelzéssel követtem. Minden koncentrációnál állandó mennyiségű  $^{14}\text{C}$ -gyel jelzett HEDP-t adtam a mintákhoz. Az oldatok aktivitását folyadék-szintillációs mérés technikával mértem, mivel a  $^{14}\text{C}$  lágy-béta sugárzó.

Mindhárom hőmérsékleten  $10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  és  $10^{-4}$  M-os koncentráció értéknél 10 perc keverési idő után beállt az egyensúly.

A három kisebb koncentrációnál a kinetikai görbék kezdeti szakasza (10 percig) sebességi együtthatók meghatározására nyújt lehetőséget. Korábbi kutatások alapján a jelen rendszerben a kinetika leírására jól használható a Christiasen egyenlet:

$$1 - X_t/X_0 = \sum A_n \exp(-k_n t)$$

Az  $\ln(1 - X_t/X_0)$  értékeket ábrázolva a  $t$  függvényében, a pontok egyértelműen két különböző meredekségű egyenest határoztak meg. A meredekségekből meghatározott sebességi együtthatók a hőmérséklettel növekednek.

### Mangán(II)-ionok oxidációja mangán-montmorilloniton

Témavezetők:

Dr. M. Nagy Noémi, tudományos főmunkatárs, DE, TTK, Izotópalkalmazási tanszék  
Dr. Kónya József, tanszékvezető egyetemi tanár, DE, TTK, Izotópalkalmazási tanszék

A montmorillonit rétegrácsos szerkezetű agyagásvány.

Az agyagásványok jelentős szerepet játszanak a növények tápanyag- és vízgazdálkodásában.

Az egyik élettanilag fontos mikroelem a mangán, amely számos enzim aktivátora, szerepe van a citromsavciklusban, és a fotoszintézisben is nélkülözhetetlen.

Ismert tény, hogy a rétegszilikátok a felületükön ill. a rétegek közötti térben szerves anyagokat köthetnek meg. Ennek környezetvédelmi szempontból, ill. az agyakok katalitikus tulajdonságait tekintve egyaránt jelentősége van.

Kísérleteinkben a valin és a Mn-montmorillonit határfelületi reakcióját vizsgáltuk. Az aminosavak fontos komplexképző ligandumként viselkednek a talajban. Az aminosavak közül a valint a mangánionokkal alkotott komplexéinek stabilitása alapján választottuk ki. A montmorilloniton megkötött valin mennyiségét radioizotópos nyomjelzéssel,  $^{14}\text{C}$ -valinnal határoztuk meg. A valin adszorpcióját a montmorillonit természetes pH-ján, 25 °C hőmérsékleten, a valinkoncentráció és a szorbenstömeggel függvényében vizsgáltuk.

Kísérleti tapasztalatunk az volt, hogy Ca-montmorillonitból kationcserével frissen készített Mn-montmorillonit (friss Mn-montmorillonit) nem kötött meg valint, míg a kb. 3-5 éves Mn-montmorillonit (régibb Mn-montmorillonit) adszorbeált valint. Ebből adódóan alapos fizikai és kémiai elemzésnek vetettük alá a friss és a régi Mn-montmorillonitot.

Mangán-tartalmukat röntgenfluoreszcencia analízissel határoztuk meg. Felületük morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal térképeztük fel.

Feltételezéseink szerint a  $^{14}\text{C}$ -izotóppal nyomjelzett valin adszorpciós kísérleteinél tapasztalt különbség oka a mangán eltérő oxidációs állapota lehet. A mangán oxidációs állapotát ESCA mérés technikával, a szuszpenziók redoxipotenciáljának mérésével, derivatográfus termoanalitikai elemzéssel határoztuk meg. Megállapíthattuk, hogy a Mn(II) koncentrációja nagyságrenddel kisebb a régi Mn-montmorilloniton, ahol további, magasabb oxidációs állapotú formákkal, így Mn(III) és Mn(IV) jelenlétével is számolhattunk.

Mindezek után feltételeztük, és kísérleteink igazolták, hogy a valin megkötődése a régi Mn-montmorilloniton jelenlévő  $\text{MnO}_2$  változó felületi töltésű csoportjain keresztül történhetett.

### Többfajú ligandumok platina komplexei

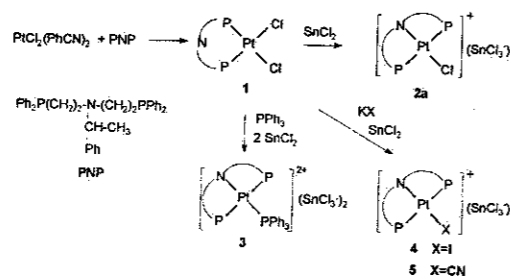
Témavezető:

Dr. Kollár László tanszékvezető egyetemi tanár, PTE TTK, Szervetlen Kémia Tanszék

Az egy és kétfajú, elsősorban nitrogén és foszfor donoratomokat tartalmazó ligandumok számos platínakomplexe, valamint azok katalitikus (hidrogénező, hidroformilező) aktivitása már régóta ismert [1]. Meglepően kevés ismerettel rendelkezünk azonban a platinának háromfajú ligandumokkal alkotott komplexeiről.

Megállapítottuk, hogy a platina bisz(2-difenilfoszfinoetil)-fenilfoszfinnal ('PPP') tetragonális szerkezetű, ionos, egységű komplexet képez, melyben mindhárom foszfor a platinához koordinálódik. A különböző Pt/PPP molarányok melletti szisztematikus (NMR és vezetési) vizsgálatok megmutatták, hogy Pt/PPP > 1 esetén hárommagvú, semleges komplexek keletkezésére nyílik lehetőség. A vizsgálatok egyik elméleti szempontból is érdekes részeredménye a hídhelyzetű PPP ligandum 'középső' foszforatomjának aszimmetria-centrummá válása, ennek következtében diasztereomer komplexek megjelenése [2,3].

Bisz(2-difenilfoszfinoetil)-1-feniletilamin ('PNP')  $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$  kiindulási komplexszel reagálva kétfajú (1), ón(II)-klorid hozzáadására azonban háromfajú ligandumként (2a) viselkedik. Az utóbbi típusú komplexek  $^{31}\text{P}$  NMR vizsgálatainak egyik érdekessége a diasztereotóp foszforatomok megjelenése AB rendszert eredményezve. A szerkezetazonosításban jelentős szerepet kaptak a  $^{13}\text{C}$ -mal jelzett cianokomplexek (pl. 5) esetén nyert, diagnosztikai jelentőségű  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  és  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  csatolási állandók [4].



[1] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, 1993. [2] D. Fernández, P. Sevilano, M. I. García-Seijo, A. Castiñeiras, L. Jánosi, Z. Berente, L. Kollár, M. E. García-Fernández, *Inorg. Chim. Acta* (nyomdában). [3] L. Jánosi, Z. Berente, L. Kollár, M. I. García-Seijo, P. Sevilano, A. Castiñeiras, M. E. García-Fernández, *Polyhedron* (elfogadva). [4] G. Petőcz, L. Jánosi, W. Weissensteiner, Zs. Csók, Z. Berente, L. Kollár, *Inorg. Chim. Acta* 303 (2000) 300.

### Ón(IV)-kupferronátok koordinációs viszonyainak vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával

Kárpáti Szilvia - ELTE TTK Magkémiai Tanszék

Témavezető: dr. Vankó György

A tanulmányunk tárgyát képező vegyületek ónorganikus kationokból és kupferronát (N-nitrozó-N-fenilaminát, a továbbiakban: L) ligandumokból épülnek fel — biológiai aktivitása folytán mindkét építőegység jelentős érdeklődést vált ki. A szerkezeti kémia szempontjából azonban a kupferronát már kifejezetten unalmasnak mondható: jóllehet, a legtöbb fémionnal komplexet képez, a krisztallográfiai adatbázisok tanúsága szerint — egy ismert kivétellel — minden esetben kétfajú kelátként koordinálódik. Az általunk vizsgált  $[\text{R}_n\text{SnL}_{4-n}]$  (R:  $\text{CH}_3$  v.  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) általános szerkezetű ónkomplexekben azonban, a kupferronát a kelátkötés mellett különféle hídkötéseket is kialakít a  $[(\text{CH}_3)_3\text{SnL}]_4$  és a  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnL}]_2$  molekulákban. A gyakorlatilag azonos ligandumokkal kialakított meglepően változatos szerkezetek, a kupferronát eltérő koordinációs módjai és az ón koordinációs számának 5 és 8 közötti változása e vegyületeket igen figyelemre méltóvá teszi a Mössbauer-spektroszkópiai alapadatgyűjtés szempontjából.

NMR-spektroszkópiai vizsgálatok szerint e komplexeket kloroformban oldva a koordinációs viszonyok általában megváltoznak. A komplexek oldatbéli szerkezetének megállapítására gyorsfagyasztott oldatokon végzett Mössbauer-spektroszkópiai méréseinket modell-számításokkal és FTIR-spektroszkópiával egészítettük ki, s eredményeinket összevetettük a hasonló oldatok NMR-spektrumai alapján levont következtetésekkel. Megállapítottuk az oldatban kialakuló szerkezeteket, s a  $\text{Ph}_2\text{SnL}_2$  komplex esetén sztereoizomerek egymásba alakulását is megfigyeltük. Hasznosnak mutatkozott e módszer reakciók követésére is, olyannyira, hogy az előbbi anyagnál a spektrumok alapján a szintézis követésével a megfelelő izomert tartalmazó kristály előállítás módjára is javaslatot lehetett tenni. Megfigyeltük továbbá a pentakoordinált  $[\text{Me}_3\text{SnL}]_4$  komplex metilcsoportok vándorlásával járó ún. diszmutációs reakcióját metanolos oldatban, ahol  $\text{Me}_3\text{Sn}$  és heptakoordinált  $\text{Me}_2\text{Sn(IV)}$ -komplex jön létre.

### Piridoxál Schiff-bázis származékok kölcsönhatása oxovanádium(IV)-ionnal

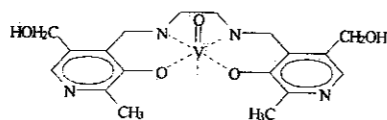
Témavezetők:

Dr. Kiss Tamás, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Jakusch Tamás, Ph. D. hallgató, SZTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Az utóbbi évtizedekben a vanádium biokoordinációs kémiája felkeltette a kutatók figyelmét, elsősorban a fém újonnan felismert biológiai hatásai miatt: foszfát-anyagcsere enzimek szabályozása, inzulinutánzó hatás stb. Hatásmechanizmusaik jobb megértéséhez további vizsgálatok szükségesek. Az oxovanádium(IV)-kation hard fémion, ezért az O-donor ligandumok koordinációját kedveli, a N- és S-donorokhoz jóval kisebb az affinitása. Az oxovanádium(IV)-kation Schiff-bázis típusú ligandummal alkotott szilárd komplexeit már többen előállították, de oldatbeli viselkedésükről nem található információ az irodalomban. Méréseink során az oxovanádium(IV)-kation oldategyensúlyi viszonyait vizsgáltuk két piridoxál és egy etilén-diamin reakciójából képződő Schiff-bázissal (N,N'-etilén-bisz(piridoximin), en(pir)<sub>2</sub>), és annak redukált formájával (N,N'-etilén-bisz(piridoxamin), en(rpir)<sub>2</sub>).

Mindkét ligandum hat disszociábilis protont tartalmaz, illetve ugyanennyi olyan funkciós csoportot, mely potenciálisan képes az oxovanádium(IV)-kationhoz koordinálódni. Az egyensúlyok felderítése érdekében potenciometriás oldategyensúlyi vizsgálatokat végeztünk: a redukált Schiff-bázissal kialakult rendszereket pH~8-ig, Schiff-bázissal pedig csak pH~5-ig tudtuk mérni. A ligandum deprotonálódási folyamatait elektrongerjesztési-spektroszkópiás módszer segítségével is nyomon követtük. A VO<sup>2+</sup>-en(rpir)<sub>2</sub> rendszerben VOA<sub>2</sub><sup>2+</sup>, VOA<sup>+</sup> és VOA részecskék képződése figyelhető meg, melyekben a ligandum négyfogú, a két fenolat és a két aminocsoporton keresztül csatolt kelátgyűrűket képezve koordinálódik. A Schiff-bázis ettől kissé eltérően viselkedett, nagyságrendekkel gyengébb fémionmegkötő képességűnek bizonyult. A VOA<sub>2</sub><sup>2+</sup> komplex mindkét rendszerben a nem koordinálódó piridinium csoportok deprotonálódásával alakul tovább, amíg a semleges, kis oldhatóságú VOA komplex ki nem csapódik. Az VO<sup>2+</sup>-en(rpir)<sub>2</sub> rendszer esetében elvégzett ESR vizsgálatok azt bizonyították, hogy a különböző protonáltságú komplexek koordinációs módja azonos, bár két geometriai izomerjük létezik.



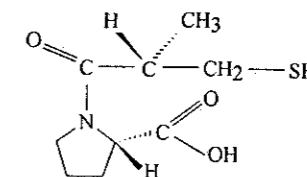
### A kaptopril néhány ón(IV)organikus komplexének előállítása és szerkezet-vizsgálata

Témavezetők:

Dr. Nagy László, egyetemi tanár, SZTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Barátné Jankovics Hajnalka, PhD hallgató, SZTE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Az ónorganikus vegyületek biológiai aktivitását régóta tanulmányozzák. A vegyületek egy részének jelentős tumorelles aktivitása van. Az eddigi kutatások szerint a rákellenes aktivitás és a komplex vegyületek szerkezete között összefüggés van. Munkánk során egy, koordinációs kémiai szempontból sokoldalú, biológiailag aktív ligandum, a kaptopril (N-[(S)-3-merkaptó-2-metilpropionil]-L-prolin), komplexeinek tanulmányozását kezdtük el. A kaptopril az angiotenzin-konvertáz enzim (ACE) inhibitora, ezáltal vérnyomás csökkentő hatású szer, magas vérnyomás és szívelégtelenség esetén, infarktust követően, és cukorbetegség kezelésére alkalmazzák.



A kaptopril szerkezete

Előállítottuk a ligandum számos ónorganikus komplexét szilárd formában. Szerkezetük meghatározása FTIR-, Raman- illetve Mössbauer-spektroszkópiás módszerekkel történt. Úgy találtuk, hogy a ligandum a deprotonált tiol-, és a karboxilátcsoponton keresztül koordinálódik. Úgy tűnik, hogy az amidocsoport nem vesz részt a komplex képzésében. A Mössbauer-spektroszkópiás  $\Delta$  értékeknek a pqs elmélet alapján való feldolgozása lehetővé tette az ón központi atom körül kialakult geometria meghatározását.

A vegyületek lokális szerkezetének meghatározására EXAFS méréseket végeztek Japánban. A mérések értékeléséhez szükséges program vásárlása folyamatban van. A későbbiekben NMR-spektroszkópiás méréseket is fogunk végezni, a vegyületek szerkezetének jobb megértése végett. További [különböző ón(IV)organikus kiindulási vegyületek alkalmazásával] komplexeket is állítottunk már elő, amelyeknek a fenti módszerekkel való jellemzése folyamatban van.



### A $C_{70}$ infravörös spektroszkópiai és kvantumkémiái számításokon alapuló vizsgálata

Témavezetők:

Dr. Kamarás Katalin, tudományos tanácsadó, a fizika tudomány doktora, MTA SzFKI, Kísérleti Szilárdtestfizikai Osztály

Dr. Kürti Jenő, egyetemi tanár, MTA doktora ELTE, TTK, Biológiai Fizika tanszék

A fullerének 1985-ös felfedezése után a  $C_{60}$  a tudományos figyelem középpontjába került, ugyanis a kezdeti kísérletek után elegendően nagy mennyiségben elő tudták állítani ahhoz, hogy meghatározhassák alapvető tulajdonságait, majd előállították különböző vegyületeit, melyek közül az alkálifém sók jellemzői a legérdekesebbek (a  $K_3C_{60}$  például magas hőmérsékletű szupravezető). Kvantumkémiái számításokat már felfedezése előtt is végeztek a molekulára, ami igen izgalmas feladat volt egyrészt a különleges szerkezet, másrészt a magas ( $I_h$ ) szimmetria miatt. (A kísérleti adatok igen jó egyezést mutattak a számítási eredményekkel.)

A figyelem kevésbé összpontosult a  $C_{70}$  molekulára. A  $C_{60}$ -énál alacsonyabb szimmetriájából adódóan rezgési spektruma bonyolultabb, fizikai tulajdonságai nehezebben érthetők meg és a rendszerre végzett számítások elvégzése is hosszabb időt vesz igénybe.

A  $C_{70}$  31 infravörös aktív módusának eddig közel felét azonosították. Munkánkban a máig felderítetlen infravörös spektrum vizsgálatával foglalkoztunk, a mért adatokat összehasonlítottuk a sűrűségfunkcionál-elmélet alkalmazásával elvégzett kvantumkémiái számításokból kapott eredményekkel. A dolgozatban mind a távoli-, mind az analitikai-infravörös tartományban végzett mérések eredményeit bemutatjuk. A méréseket úgy végeztük, hogy a KBr pasztillákban a  $C_{70}$  koncentrációját növeltük, így a Lambert-Beer törvény szerint, az abszorpció mértéke is növekedett, így számos, eddig nem dokumentált elnyelési sávot regisztráltunk, melyek igen jó egyezést mutattak az általunk és más csoportok által számított értékekkel. A spektrumok hőmérsékletfüggését is megvizsgáltuk, mellyel nyomon követtük a  $C_{70}$  fázisátalakulásait.

Munkánk során közelebb jutottunk a  $C_{70}$  infravörös spektrumának és fizikai tulajdonságainak teljesebb megismeréséhez, aminek nagy jelentősége van a  $C_{70}$  származékok, elsősorban a  $C_{70}$  sók további, eredményes vizsgálatában.

### Fullerénsók infravörös spektroszkópiája

Témavezetők:

Dr. Kamarás Katalin, tudományos tanácsadó, MTA SZFKI, Kísérleti Szilárdtestfizikai Osztály

Dr. Kürti Jenő, egyetemi tanár, ELTE, TTK, Biológiai Fizika tanszék

A fullerének alkálifém-sói között sok különféle érdekes tulajdonságú, illetve szerkezetű anyagot találhatunk, pl. monomereket, dimereket, polimereket. Ennek a sokféleségnek a felderítésére jól használható az infravörös (IR) spektroszkópia, mivel a fulleridionok szimmetriájának változása jól látható eltéréseket eredményez a spektrumokban.

Mi öt, eddig IR spektroszkópiával még nem vizsgált anyaggal foglalkoztunk: az  $M_3C_{70}$ -nel, az  $M_4C_{70}$ -nel ( $M = K$  ill.  $Rb$ ) és a  $Na_2RbC_{60}$ -nal. Mivel ezek az anyagok levegő jelenlétében elbomlanak, speciális mintatartót és inert atmoszférás mintaelőkészítést alkalmaztunk.

A  $Na_2RbC_{60}$ -nak három szilárd módosulata létezik. Magas hőmérsékleten a  $Rb_3C_{60}$ -hoz hasonló lapcentrált köbös (fcc) szerkezete van, amelyekben a fulleridionok szabadon forognak, és ikozaéderez szimmetriájuk van. Szobahőmérsékleten a forgás megáll, egyszerű köbös (sc) szerkezet alakul ki, amelyben a molekula szimmetriája az ikozaédereznél kisebb. Az sc fázis hűtés vagy nyomás hatására polimerizálódik. IR spektroszkópiával követni tudtuk a fázis-átalakulásokat, és az ismert fázisdiagrammot kibővítettük. Az fcc fázis IR és Raman spektrumát – azaz az ikozaéderez  $C_{60}^{3-}$ -ét – ki is számítottuk DFT-GGA szinten (B3LYP/6-31G). A  $C_{60}^{3-}$ -ra ilyen magas szintű frekvencia számolást még nem végeztek. A kiszámolt frekvenciák 2%-on belül visszaadták a mérések eredményeit és az IR intenzitásbeli tendenciák is jól egyeztek a kísérlettel. A  $C_{60}$  és a  $C_{60}^{6-}$  spektrumait is kiszámoltuk, hogy tanulmányozhassuk az IR és Raman vonalak frekvenciájának a fulleridion töltésével való változását.

A  $C_{70}$ -sókban a fulleridion  $C_{70}$ -hez képesti torzulása látszott az IR spektrumból. Ez a változás csoportelmélet alkalmazásával levezethető, így körülbelül azonosítani tudjuk a csúcsokat. Biztosabb asszignációhoz viszont a túl sok csúcs miatt kvantumkémiái számításra volt szükség. Ezt a számolást a  $C_{60}$ -sókra igen jó eredményeket adó DFT-GGA módszerrel a  $C_{70}^{4-}$ -ra el is végeztük, és segítségével mind a négy só spektrumának lényeges részét asszignáltuk. A  $C_{70}$ -sók spektrumát felvettük 77-350 K tartományban, de fázisátalakulást nem találtunk. Vizsgáltuk a levegő hatását is: az  $M_4C_{70}$  kevesebb, mint egy óra alatt elbomlott  $M_3C_{70}$ -t és  $C_{70}$ -t tartalmazó keverékké. Az  $M_3C_{70}$  bomlása már napokig tart és közvetlenül  $C_{70}$ -t eredményez.

### Fullerén klatrátok és fotopolimerek előállítása és vizsgálata

Témavezető:

Dr. Pekker Sándor, tudományos tanácsadó, MTA Szilárdtestfizikai és Optikai  
Kutatóintézet

A fullerének a grafit és a gyémánt mellett a szén harmadik allotróp módosulata alkotják. 1985-ös felfedezésük óta rendkívül sokféle származékukat állították már elő, például ionos és kovalens komplexeket, alkáli- és alkáliföldfém sókat, halogén és alkilszármazékokat.

Az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézetében az 1990-es évek eleje óta foglalkoznak fullerén vegyületekkel, főként fullerénsókkal, klatrátokkal és  $C_{60}$  polimerekkel. Ebbe a kutatómunkába kapcsolódtam be 1998-ban. Munkánk során  $C_{60}$  fotopolimereket és különböző fullerén klatrátokat állítottunk elő és vizsgáltunk.

Új eredmény, hogy sikerült jó minőségű  $C_{60}$ -dibróm-propán klatrát port készítenünk. Az ezen anyagon elvégzett röntgendiffrakciós mérések cáfolták a korábbi, egykristály vizsgálat eredményeit, és pontosan meghatározták a klatrát kristályszerkezetét. Előállítottunk két új vegyületet: a  $C_{60}$ -etil-acetát és a  $C_{60}$ -1.4-pentadién klatrátot, szerkezetük szintén röntgendiffrakció segítségével határoztuk meg. Az utóbbi vegyület pormintáját fotokémiai reakciónak vetettük alá. A megvilágítás előtti és utáni mérések egyértelmű változást mutattak az anyag szerkezetében. A reakció mechanizmusának meghatározása csak további, jobb minőségű klatrátpor előállítása után lesz lehetséges.

Kidolgoztunk egy új módszert grammnyi mennyiségű  $C_{60}$ -fotopolimer előállítására. Ennek lényege, hogy a reakció során folyamatosan kioldottuk a monomert a felületen képződött polimer fázis alól, így további monomerek fotoreakcióját lehetővé téve fokoztuk a kitermelést. A termékből extrakcióval sikeresen kivontuk a dimerizálódott  $C_{60}$ -at, és az oldható oligomereket. Megfigyeltük az előállítási hőmérséklet hatását a termék összetételére. A tiszta dimer előállítására a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  körül történő fotopolimerizáció megfelelő módszernek bizonyult. A termékek vizsgálata röntgendiffrakcióval, UV-látható spektrofotometriával és infravörös spektroszkópiával történt.

Terveink között szerepel további klatrátok előállítása. A klatrátok rendezett szerkezetét, bennük a molekulák adott orientációját a minták fotokémiai reakciójának vizsgálatával szeretnénk majd kihasználni. A  $C_{60}$ -fotopolimerek vizsgálatát egy új berendezés építésével szeretnénk hatékonyabbá tenni, melyben lehetőség lenne sorozatmérések elvégzésére.

## Kémiai technológia

Szerző: Bodizs Levente Csaba, V. év, vegyészmérnöki  
BBTE, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki

### Desztillációs oszlop mesterséges neuronális hálózat alapú predikciós vezérlése

Témavezető:

Nagy Zoltán Kálmán adjunktus, BBTE, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,  
Vegyészmérnöki Tanszék

A desztilláció egyszerű, azonban nagy energia igényű folyamat, melyet széles körben alkalmaznak a kőolaj-, vegy-, fa- és gyógyszeriparban egyaránt. Mivel a desztillációs oszlopok hőenergetikai hatásfoka alacsony, kisebb mint 10%, hatalmas mennyiségű energiát fogyasztanak. Becslések szerint az Egyesült Államokban az iparban felhasznált energia 8%-át desztillációs folyamatokra fordítják. Ennek következtében nagyon fontos a desztillációs oszlopok energiatakarékos üzemeltetése, melyet leginkább egy fejlett vezérlési módszerrel lehet megvalósítani.

A Modell Predikciós Vezérlés (MPV) egyike a legelterjedtebb fejlett vezérlési módszereknek, mivel a 'predikciós' képességük, azaz a folyamat jövőbeli állapotainak előrelátása, alkalmassá teszi őket a folyamat kívánt vezérlésére. A predikcióhoz szükség van egy belső modellre, mely leggyakrabban egy lineáris modell. Mivel a desztilláció egy erősen nemlineáris folyamat, a lineáris modell sokszor nem képes megfelelő módon leírni a folyamat viselkedését. Ezért a lineáris modell helyett egy analitikai (matematikai) modellt próbáltunk ki, mely pontosan leírja a folyamatot, azonban az egyenletek megoldása hosszadalmas. Ezen oknál fogva az analitikai modellt is kicseréltük egy jóval egyszerűbb szerkezetű Mesterséges Neuronális Hálózat (MNH) modellre. Mivel a MNH modell létrehozásához szükséges tanítási adatokat az analitikai modellel nyertük, az MNH modell szinte ugyanolyan jól leírja a folyamatot mint a matematikai modell, viszont megoldásának időtartama jelentősen lecsökken. A dolgozatban ennek a MNH modellnek a létrehozása, szerkezetének kiválasztása, tesztelése és az általa adott vezérlési eredmények kerülnek bemutatásra. A szimulációk eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy a MNH alapú MPV pontosabban vezérel mint a lineáris modellt használó MPV és emellett, jóval gyorsabban, majdnem ugyan jó eredményeket biztosít mint a matematikai modellt használó MPV. Ezek a tulajdonságok alkalmassá teszik a MNH alapú MPV-t a desztillációs oszlop valós időalapú vezérlésére és gazdaságos működtetésére.

Simon Levente egyetemi hallgató  
BBTE, Vegyészmérnöki kar

### Adatgyűjtés és monitorizálás Visual Basic segítségével

lect.ing. Nagy Zoltán egyetemi tanár BBTE, Vegyészmérnöki kar

A pályázatomban a DestManager Ver. 1.0.0 saját fejlesztésű szoftver bemutatása. A számítógép rohamos fejlődése az utóbbi 20 évben azt érte el, hogy manapság minden terület szerves részévé vált, ha csak az irodai alkalmazásaitól, játékokra vagy ipari vezérlő szoftverekre gondolunk.

A vegyészmérnöki terület sem maradt ki a hódítás elől, jelentős a programkínálat már a tervezés első lépéseitől (ChemCad, Hysys), ugyanakkor a reaktorok, oszlopok működését követő programok is nagy számban megtalálhatóak.

A jelenlegi szoftver a második kategóriába tartozik, a lejáró oszlop monitorizálására és vezérlésére szolgál.

A program a Microsoft cég által kifejlesztett Visual Studio csomagban megtalálható Visual Basic 6.0 programozási nyelvben készült.

A program az oszloppal a RS 232 szabványú, soros porton kommunikál, a külvilággal pedig Text fájlok és MS-Excell fájlok formájában közöl adatokat. Lehetőség van grafikus kimenetelre is, vagyis ki is nyomtathatjuk az aktív ablakot.

A desztManager szoftver fejlesztésénél különös figyelmet szántunk a következő részletekre:

- csatlakoztatható bármilyen lejáróoszlophoz, ami RS-232 és soros porton képes kommunikálni
- könnyű kezelhetőség a szemléletes interfésznek és menürendszernek köszönhetően.

### Desztillációs kolonnák modell prediktív szabályozása

Témavezető:

dr. Abonyi János, tudományos segédmunkatárs,  
Veszprémi Egyetem, Folyamatmérnöki Tanszék  
dr. Szeifert Ferenc, egyetemi docens, tanszékvezető,  
Veszprémi Egyetem, Folyamatmérnöki Tanszék

A modell prediktív szabályozó (MPC) algoritmusok folytonos fejlesztését mintegy három évtizede a vegyiparban található többmenetű-többkimenetű (MIMO) rendszerek hatékonyságának növelése motiválja. E kutatások napjainkban a szabályozó algoritmusok által felhasznált rendszermodellek, a korlátok hatékony kezelése és e technikák nemlineáris objektumokra való kiterjesztésével kapcsolatban folynak.

A TDK dolgozat célja egy olyan új, ipari környezetben is implementálható algoritmus kidolgozása, mely a beavatkozó és a szabályozott jellemzőkön definiált korlátokat és a szabályozott objektum nemlinearitását is hatékonyan kezeli.

A fejlesztett megoldás az úgynevezett lokális-lineáris modell alapú hálózatot alkalmazza, melynek speciális esete a Takagi-Sugeno (TS) fuzzy modell. A dolgozat bemutatja, hogy a nemlineáris viselkedés kézenfekvő kezelésén alapulva e TS fuzzy modell MPC szabályozókban hogyan alkalmazható. A korlátok hatékony kezelésére egy kétlépéses megoldás került kidolgozásra, mely először a korlátok elhanyagolásával számítja ki a beavatkozó jellemző értékét, melyet aztán ha szükséges egy kvadratikus programozási feladat megoldásával a második lépésben optimálisan vetít ki a lineáris egyenlőtlenségi korlátokra.

Az algoritmus hatékonysága egy desztillációs oszlop szabályozásán keresztül kerül bemutatásra. Ennek megfelelően a dolgozat a desztillációs oszlopok szabályozás szempontjából lényeges nemlineáris dinamikus viselkedésének részletesen bemutatását követően a korlátok és a nemlinearitás kezelésének fontosságát szimulációs kísérletek sorozatával demonstrálja. E kísérletekben az alkalmazott kétbemenetű-kétkimenetű TS fuzzy modell teljesítménye PID és lineáris modell prediktív szabályozókéval kerül összehasonlításra.

A MATLAB/SIMULINK programcsomag segítségével végzett vizsgálatok, melyek elérhetőek a [www.fmt.vein.hu/softcomp](http://www.fmt.vein.hu/softcomp) oldalon, a generált megoldás jó teljesítményét igazolják.

### Optikailag aktív 6-fluor-2-metil-1,2,3,4-tetrahidrokinolin előállítás szuperkritikus extrakcióval

Témavezetők:

Dr. Simándi Béla, egyetemi docens, BME, VEK, Vegyipari Műveletek tanszék  
Dr. Fogassy Elemér, egyetemi tanár, BME, VEK, Szerves Kémiai Technológia tanszék

A racém vegyületek optikailag aktív formában történő előállítására egyre nagyobb az igény a gyógyszeriparban, mivel az egyes enantiomerek eltérő kölcsönhatásba lépnek az aszimmetrikus molekulákból felépülő élő szervezettel, és ezáltal eltérő biológiai hatást fejtenek ki. Az enantiomerek elválasztása rezolválással történik, amelyre ma már számos eljárás ismert.

Az optikailag aktív vegyületek előállítása szuperkritikus extrakcióval újdonságnak számít a rezolválási módszerek között. Eljárásunk lényege, hogy a racém vegyületet ekvivalensnél kevesebb mennyiségű optikailag aktív vegyülettel (rezolváló ágenssel) reagáltatjuk, és a keletkező diasztereomer sópár mellől a szabad enantiomerek keverékét szuperkritikus állapotú szén-dioxiddal oldjuk ki.

A fenti módszert alkalmaztuk az optikailag aktív 6-fluor-2-metil-1,2,3,4-tetrahidrokinolin (FTHQ) előállítására, amely az antibakteriális hatású Flumekin nevű gyógyszerkészítmény előállításának kulcsintermediere. A rezolválás 2R,3R(-)-di-p-toluoil-borkósav (DPTBS) rezolválószer alkalmazásával valósítható meg. Az extraktumban az R(+)-FTHQ, a maradékban az S(-)-FTHQ dúsult.

Munkánk során vizsgáltuk az extrakció nyomásának (120-200 bar) és hőmérsékletének (33-45 °C), valamint a rezolválószer/kiindulási racém vegyület molarányának (0,25, 0,375, 0,5) hatását az extrakció során az extraktumban és a maradékban elérhető optikai tisztaságra és a termelésre.

Az első extrakciós lépésben az extraktumban 30 %-os optikai tisztaságú R(+)-enantiomerkeveréket, a maradékban 42 %-os optikai tisztaságú S(-) enantiomerkeveréket állítottunk elő. Elvégeztük az extraktumban kapott enantiomerkeverék továbbtisztítását részleges sósavas sóképzéssel. A mintákhoz a racém hányaddal ekvivalens mennyiségű sósavat adtunk, majd a kapott mintát extraháltuk. Négy extrakciós lépésben az extraktumban az R(+)-enantiomer optikai tisztasága 30 %-ról 89 %-ra növekedett.

### Tetramizol resolválása szuperkritikus extrakcióval

Témavezető:

Dr. Simándi Béla, egyetemi docens, BME, VEK, Vegyipari Műveletek Tanszék

A királis molekulák enantiomerjeinek szelektív előállítás a modern gyógyszeripar egyik kiemelkedő fontosságú kérdése. Ennek oka, hogy az egyes vegyületek különböző enantiomerjei más-más hatást gyakorolhatnak az ugyancsak aszimmetrikus molekulákból álló élő szervezetre. A szelektív előállítási, illetve a racém vegyületből kiinduló elválasztási technológiák széles spektruma létezik ma már, hogy az ipar melyik módszert alkalmazza, az elsősorban gazdasági megfontolásokon alapul.

A szuperkritikus szén-dioxidos extrakció sok szempontból előnyös módszer, hiszen az elválasztás szerves oldószerek helyett a környezetre ártalmatlan CO<sub>2</sub>-vel történik, így a termék sem tartalmaz oldószernyomokat, és ipari léptékű, alacsony üzemeltetési költségű eljárás valósítható meg.

Jelen dolgozat témája a racém tetramizol ((±)-6-fenil-2,3,5,6-tetrahidro-imidazo-tiazol) resolválása. Ez a vegyület ma is forgalomban lévő főregüzőszer, amelynek a (-)-enantiomerje kb. 100-szoros hatású, mint a (+)-enantiomerje. Munkán során megvizsgáltam a választott resolválószer ((-)-dibenzoil-borkősav) mólarányának (0,125-0,75), a CO<sub>2</sub> nyomásának (120-200 bar) és hőmérsékletének (33-45°C) hatását a termékek enantiomertisztaságára és termelésére. Igazoltam, hogy a 0,25 resolválószer/racém tetramizol mólarány mellett érhető el maximális szelektivitás és a szén-dioxid hőmérsékletének szignifikáns pozitív hatása van az elérhető enantiomer-tisztaságra és szelektivitásra. A nyomás emelése kedvezően befolyásolja a bázis oldódását a szuperkritikus közegben, ezért optimálisnak a mérési tartomány legmagasabb hőmérsékleti és nyomás beállítását választottam.

Az első extrakciós lépésben kapott enantiomerkeveréket továbbtisztítottam sósav adagolásával és ismételt extrakcióval. Megvizsgáltam az akirális reagens mennyiségének hatását a továbbtisztíthatóságra. Akár a (-)- akár a (+)-enantiomerkeverékhez a racém résszel ekvivalens mennyiségű sósavat adva az optikailag tiszta enantiomer-felesleg (OT=99,9%) az extraktumban jelenik meg, míg a CO<sub>2</sub>-ban nem oldható sósavas só közel racém. A megbontott só az eljárás elejére visszavezethető. Így két extrakciós lépésben optikailag aktív, tiszta levamizolt ((-)-enantiomer) és dextramizolt ((+)-enantiomer) lehet előállítani mintegy 25 %-os össztermeléssel.

### A kristályok agglomerációjának hatása a reaktor-kristályosítók viselkedésére és teljesítményére

Témavezető: dr. Lakatos Béla, egyetemi docens

A reaktor-kristályosítókban a kristályosítandó komponenst, valamint a kristályosítási folyamat generálásához szükséges túltelítést kémiai reakcióval hozzuk létre. A kémiai reakciók sebessége többnyire a gócképződési sebességhez közeli nagyságrendbe esik, miközben több nagyságrenddel nagyobb a kristálynövekedés sebességénél. Ez - különösen a kis oldhatósággal rendelkező kicsapandó reakciótermékek, valamint a szuszpenzió nem megfelelő kevertsege esetén - nagy túltelítési egyenletlenségeket idézhet elő, aminek eredményeként aprókristályos termék keletkezik. Az ilyen kristályok hajlamosak az agglomerációra, ami jelentős hatással lehet a termék méreteloszlására.

A folyamatos üzemelésű reaktor-kristályosítók leírásához a populációs modell alapján kidolgozott momentum-egyenletes modellt használtam fel. A kémiai reakció-gócképződés-kristálynövekedés-agglomeráció kölcsönhatásokat teljesen kevert kristályosítóban az egy-cellás modellel vizsgáltam. A kémiai komponensek keveredésének a hatását, ezen belül is elsősorban a betáplálási zónának a kristálméret-eloszlásra való befolyását az egy-cellás modell alapján kidolgozott négy-cellás modellel tanulmányoztam.

A modell-egyenletek numerikus megoldására a *MATLAB* alkalmazásával dolgoztam ki a szükséges számítógépi programokat. A számítógépi szimulációval vizsgáltam a folyamatos reaktor-kristályosítók stacionárius állapotait és teljesítményét. Az egyes folyamatparaméterek esetén meghatároztam azon tartományokat, amelyekben a hatásuk lényeges, és ezáltal értékeltem az egyes üzemállapotokat. Ezeket az adatokat azonban nemcsak a kristályosítók üzemeltetésénél, hanem azok tervezésében is fel lehet használni. Számítógépes szimulációval a reaktor-kristályosítók dinamikus viselkedését is tanulmányoztam, ami elsősorban az irányítási feladatok megoldásához szolgáltat hasznos információkat.

#### Irodalom

Tavare, N.S. 1995, *Industrial Crystallization. Process Simulation, Analysis and Design*. Plenum Press, New York.

Nicmanis, M. and M.J. Hounslow, 1998, *AIChE Journal*, **44**, 2258-2272.

### Fémhidroxid alapú égésgátló adalékrendszerek módosítása

Témavezető:

Dr. Marosi György, egyetemi docens, BME, VEK, Szerves Kémiai Technológia  
Tanszék

A műanyagokkal szemben támasztott egyik alapkövetelmény a csökkentett éghetőség és környezetbarát viselkedés. A fémhidroxidok ígéretes megoldást ígérnek ebből a szempontból, de a szükséges égési fokozat eléréséhez nagy mennyiségben kell alkalmazni ezeket az anyagokat. Ez viszont a feldolgozhatóságot és a mechanikai tulajdonságokat jelentősen lerontja.

Kísérleti munkám célja, hogy a felületmódosítás módszereinek alkalmazásával környezetbarát, jól feldolgozható és megfelelő égési fokozatot elérő poliolefineket állítsak elő fémhidroxidok és különböző adalékrendszerek segítségével.

A vizsgálatok egy része a kismolekulás felületaktív anyagokra irányult, míg a vizsgálatok másik részében elasztomer határrejteget alkalmaztam a felületi kölcsönhatások módosítására.

Munkám során megvizsgáltam a ZHS alkalmazásának eddig nem ismert, új hatását etilén-vinil-acetát kopolimer alkalmazásakor.

A lángállóság növekedését éghetőségi vizsgálatokkal (oxigénindex, UL 94, Cone-kalorimetria) mutattam ki.

### Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izomerizáló katalizátorok aktivitás-növelésének vizsgálata

Témavezető:

Dr. Hancsók Jenő egyetemi docens, Veszprémi Egyetem, MK, Ásványolaj- és  
Széntechnológiai Tanszék

A motorbenzinekkal szemben támasztott követelmények az utóbbi 10 évben ugrásszerűen növekedtek. Ezek közül a legfontosabbak: nagy oktánszám, kis szenzibilitás, ólmozatlanság, kis benzol- és csökkentett aromástartalom, kis kén- és olefintartalom, halogénmentesség, megfelelő desztillációs görbe és göznyomás, megfelelő szintű adalékolás, égéskor a lehető legkevesebb károsanyag kibocsátás. Ezekből következik, hogy a környezetbarát és humánbiológiailag is kedvező összetételű motorbenzinek gyártásakor nélkülözhetetlen keverő komponensek a kis szénatomszámú (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) izoparaffin frakciók. Ezek – az alkilatokkal együtt – napjainkban a legjobb komponensek, mert kéntartalmuk nagyon kicsi (1-30 ppm), nem tartalmaznak benzolt és aromás szénhidrogéneket, nem telítetlenek, nagy az oktánszámuk és kicsi a szenzibilitásuk, továbbá könnyen és tisztán égő vegyületek, és nem mérgezőek. A kis szénatomszámú izoparaffinokat - többek között - a megfelelő, normál paraffinokban dús frakciók katalitikus izomerizálásával állítják elő.

Diákköri dolgozatomban áttekintést készítettem a n-C<sub>5</sub> és n-C<sub>6</sub> paraffinok izomerizálásának szükségességéről és jelentőségéről, termodinamikájáról, katalizátorairól, a lejátszódó reakciók mechanizmusáról és a fontosabb ipari eljárásokról.

Kísérleti munkám során nagy hőmérsékleten (400-420°C) aktív Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cl (0,8% klór) katalizátor (alapkatalizátor) izomerizáló aktivitásának növelési lehetőségét vizsgáltam. Ennek során a vázátrendező reakciók nagyobb sebességének elérésére növeltem a katalizátor klórtartalmát széntetrakloriddal történő halogénezés útján. Tanulmányoztam a katalizátor klórtartalma, a klórozási körülmények és - néhány esetben - a katalizátorok izomerizáló aktivitása közötti összefüggéseket. Találtam olyan klórozási körülményeket, amelyeknek alkalmazásakor a nyert kb. 7,5% klórtartalmú katalizátor már 130-160°C-on képes izomerizálni az n-hexánt. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy ezen katalizátorral energia- és alapanyagtakarékos üzemeltetés mellett kb. 5-7%-kal nagyobb cseppfolyós termékhozamú, és 8-10 egységgel nagyobb oktánszámú termékelegyet lehet előállítani, mint az alapkatalizátoron. Ez egy 150000 t/év kapacitású izomerizáló üzem esetén kb. 2,5 millió USD termékérték növekedést jelent évente.

### Enantioszelektív heterogén katalitikus hidrogénezések

Témavezető:

Dr. Tungler Antal, egyetemi tanár, tanszékvezető, BME, VEK, Kémiai Technológia tanszék

Az aszimmetrikus szintézisek egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert, ezért fontos, hogy megismerjük ezen rendszereket és alkalmazásukkal nemcsak alapanyagot, hanem néhány nagy veszteséggel járó tisztítási és elválasztási feladatot is megtakaríthatunk.

TDK dolgozatom kapcsán egy olyan, a Tanszéken már hosszú évek óta folyó kutatómunkába kapcsolódtam be, melynek során enantioszelektív heterogén katalitikus hidrogénezéseket vizsgálunk. Két modellreakcióval foglalkozunk. Az egyik etil-piruvát, a másik izoforon enantioszelektív hidrogénezése alkaloidokkal módosított Pt ill. Pd katalizátorokon. A vizsgálatok célja egyrészt, hogy megpróbáljunk minél nagyobb enantioszelektivitást elérni, másrészt, hogy felderíthessük az általunk vizsgált rendszer működését, ezzel is segítve új hatékony rendszerek megtalálását.

A különböző fajlagos felületű C és TiO<sub>2</sub> hordozók befolyásolják az enantioszelektivitást. A C felületi kémiája akkor van hatással az enantioszelektivitásra, amikor a katalizátor felületén előforduló karbonil vegyületek versenyeznek a szubsztrátum C=O csoportjával a módosítóval való kötés képzésében. A redukációs módszerek befolyásolták a katalizátorok diszperzítését és ezáltal az optikai termelést.

Ugyanazon hordozó esetében a kisebb diszperzítésű katalizátorok hatásosabbak voltak. A kisebb fajlagos felület jobb optikai termeléshez vezetett.

### Benzol és toluol gázfázisú direkt hidroxilezése dinitrogén-oxiddal Fe-ZSM-5 katalizátorokon

Témavezetők:

Dr. Halász János, egyetemi docens, SZTE, TTK, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Dr. Kiricsi Imre, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

A benzol és a toluol gázfázisú, közvetlen hidroxilezése fenollá ill. krezollá egyike a nehezen megvalósítható szintetikus kémiai feladatoknak. Iparilag ez a reakció csak különleges katalizátorral és/vagy többlépéses folyamattal érhető el. A benzol fenollá történő átalakítása napjainkban egy háromlépéses módszerrel, az ún. "kumul-fenol" eljárással valósítható meg.

A többlépéses szintézis helyett - a sok melléktermék és a technológiai kivitelezés bonyolultsága miatt - gazdasági és környezetvédelmi szempontból kézenfekvőbb megoldást jelentene a hidroxilcsoport egylépéses direkt oxidációval megvalósított 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 reakcióiban.

Az előállítási folyamatok lépéseiben kapott zeolitmintákat fizikai-kémiai: röntgendiffrakciós, derivatográfiai, 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.

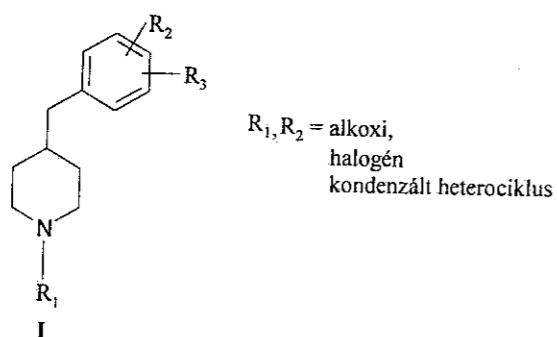
A benzol és a toluol hidroxilezését gázfázisban hajtottuk végre különböző vastartalmú Fe-ZSM-5 katalizátorok jelenlétében. A reakcióban oxidáló ágensként N<sub>2</sub>O-ot használtunk. A 250-350 °C hőmérséklettartományban végzett mérések szerint kimutatható a szubsztrátok mono-hidroxi-származékokká történő szelektív oxidációja, bár a konverzió 300 °C alatt nem éri el az 5%-ot. A reakciók lejtátszódása jelentősen függ a katalizátor előállításának módjától, a szilárd fázisú ioncserevel készített minták aktivitása nagyobb. A szelektivitás is függ a hőmérsékletétől. 300 °C-on benzol esetén 80%-on felüli fenol, toluol esetén 20-25% krezolszelektivitás tapasztalható 5, illetve 10% körüli konverzió mellett.

#### 4-Szubsztituáltbenzil-piperidinek új, racionális, méretnövelhető szintézise

Témavezetők:

Dr. Ágai Béla, docens, BME, VEK, Szerves Kémiai Technológia tanszék

Az originális gyógyszerhatóanyag kutatásban kulcsszerepet játszanak a NMDA receptor antagonisták területén az I általános képletű piperidin származékok. A legújabb szabadalmi és orvosi szakirodalom szerint  $R_1$ ,  $R_2$  és  $R_3$  csoportok minőségétől és helyzetétől függően ezek a vegyületek a legkülönbözőbb hatásterületeken bizonyultak aktívnak.<sup>3</sup>



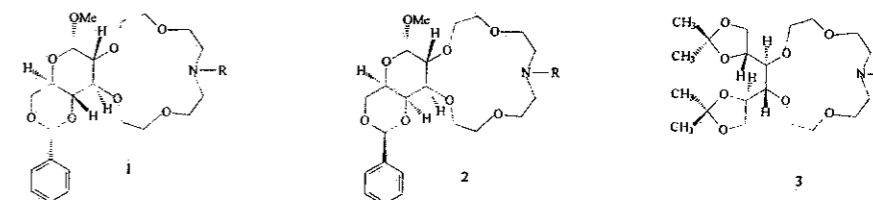
Kutató teamben részfeladatként kaptam I általános képletben  $R_1=H$  farmakofór kulcsintermedierek előállítására szolgáló egyszerű, általánosítható, méretnövelhető, iparilag is alkalmazható eljárás kidolgozását. Az irodalomból eddig ismert 5-8 lépéses, kémiai korlátokkal rendelkező 10-15% termelést produkáló szintézissel szemben, 2-4 lépésben 40-70% termelést eredményező megoldást találtam. Ez az új eljárás lehetőséget nyújt olyan származékok elérésére, melyek az ismert módon nem állíthatók elő.

[1] PCT/US96/20872; WO 97/23216; CA 127 149079f  
[2] J. Med. Chem. 2000, 43, 984-994

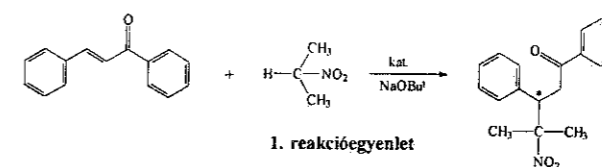
#### Monoszacharidokból felépülő koronaéterek szintézise és alkalmazásuk királis fázistranszfer katalizátorként Michael addícióban

Témavezető: Dr. Bakó Péter, egyetemi docens, BME, VEK,  
Szerves Kémiai Technológia Tanszék

D-galaktózból és D-mannitból kiindulva 5 lépéses szintézisben előállítottam galaktopiranozid-, ill. mannit egységet tartalmazó 15 tagú monoaza-koronaétereket (2, 3), melyekben a gyűrű nitrogénatomján különböző lánchosszúságú és lipofilitású szubsztituensek voltak.



Ezeket a vegyületeket és a korábban szintetizált glükózalapú koronaétereket (1) alkalmaztam királis fázistranszfer katalizátorként a 2-nitropropán kalkonra történő Michael addíciójában. (I. reakcióegyenlet)



Bebizonyosodott, hogy a nitrogénatomon található szubsztituenseknek és a kiralitást biztosító monoszacharid fajtájának döntő befolyása van a kémiai termelésre és az aszimmetrikus indukcióra. Legjobb hatást a glükózból felépülő (1) koronaéter katalizátorokkal értem el, ezek közül a legjobb eredményt a nitrogénatomon 2-metoxi-etil szubsztituenst tartalmazó katalizátor produkálta, 87 %-os maximális enantioszelektivitással.

Kiderült, hogy a glükóz- és galaktóz tartalmú koronaéterek (1, 2) a pozitív forgatású R-enantiomert preferálják, a mannitből felépülő makrociklusok (3), viszont a negatív forgatású S-antipód képződését segítik elő.



### A biológiai többletszén-eltávolítás új lehetőségének vizsgálata eleveniszapos szennyvíztisztító rendszerekben

Témavezető:

Dr. Jobbágy Andrea, egyetemi docens, BME Vegyészmérnöki Kar, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

A szennyvíztisztítás mindmáig világszerte legelterjedtebben alkalmazott eljárása az a technológia, ahol a szennyezőanyagok biológiai eltávolítását egy heterogén mikroflóra, az ún. eleveniszap biomassza végzi. Az eleveniszapos biológiai szennyvíztisztítás hatékonyságának alapvető követelménye az, hogy a biodegradációt végző mikroflóra és a tisztított szennyvíz egy ülepítési lépés során egymástól megfelelően elválasztható legyen. Az ülepíthetőség szoros összefüggésben van a flokkulumszerkezettel. Az flokkulumszerkezetet rendkívül sok tényező befolyásolja (pl. tápanyag-összetétel, mikroflóra, baktériumösszetétel).

Munkámban a magas széntartalmú, nitrogénszegény szennyvizek eleveniszapos tisztítása során kialakuló biomassza tulajdonságait vizsgáltam. A kedvezőtlenül magas szén/nitrogén arányt a mikroorganizmusok a többletszén eltávolításával próbálják tolerálni. A többletszén-eltávolítási folyamatok eredményeképpen a nitrogénhiányos szennyvizek eleveniszapjának flokkulumszerkezete – külső beavatkozás hiányában – átlagos esetben jelentősen leromlik. A leromlott flokkulumszerkezettel magyarázható rendkívül rossz ülepíthetőség komoly technológiai problémákat okoz ilyen jellegű szennyvizek tisztításánál.

Feltételeztük azt, hogy a magas szén/nitrogén aránnyal rendelkező szennyvizekben kialakuló rossz iszapszerkezet bizonyos technológiai paraméterek mellett – egy alternatív többletszén-eltávolítási folyamatra képes mikroflóra szelekciójával – költséges külső tápanyagforrás adagolása nélkül is jelentősen javítható. Kísérleteim célja a biológiai többletszén-eltávolítás ezen új lehetőségének kísérleti analitikai alátámasztása volt.

### A budapesti aeroszol elemösszetételének jellemzése

Témavezető:

Dr. Salma Imre, tudományos főmunkatárs, ELTE TTK, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék

Durva (10–2 µm atmérőjű) és finom (<2 µm atmérőjű) szemcseméretű aeroszol mintákat gyűjtöttünk Budapest két helyén (a KFKI Telephelyen és a Széna téren) soros szűrőegységgel (Stacked Filter Unit) abból a célból, hogy meghatározzuk a városi aeroszol elemi összetételét és fizikokémiai tulajdonságait, illetve jellemzőit. Az analitikai mérések nagyérzékenyséű módszerekkel (főleg neutronaktivációs analízissel, proton-indukált röntgen-emissziós spektrometriával) történtek. 33 kvázi egymásutáni napon körülbelül 40 elem napi átlag koncentrációját határoztuk meg mindkét frakcióban. Különleges figyelmet fordítottunk az adatok minőségellenőrzésére, amelyet mintánként végeztünk el. Ennek eredményeként négy, megbízható adatbázist hoztunk létre későbbi modelszámítások elvégzése céljából. A nagyszámú analitikai adat (adatbázisonként mintegy 1.5 ezer változó) alapján jellemeztük a városi aeroszolt a medián légköri koncentrációkkal, dúsulási tényezőkkel, valamint a finom és a durva frakciók koncentrációjának arányával, illetve összehasonlítottuk az egyes mintavételi helyekre vonatkozó adatokat. Meghatároztuk továbbá az aeroszol összetevők időtrendjeit és a közötti lévő kapcsolatokat. Mindez nagyban elősegíti az eredményeket értelmezését. Megállapítottuk, például hogy Budapesten a durva frakciójú aeroszol szennyezés dominál, amely helyi forrásokból, elsősorban a talaj és út porának reszuszenziójából származik. A finom frakciójú aeroszolban néhány elem dúsulása igen jelentős, ami antropogén eredetűre (gépjárműközlekedés, ipari és háztartási tevékenység, szeméttégetés, energiatermelés) utal. Adataink azt mutatják, hogy a S, V, Zn, As, Se és I mennyiségének szignifikáns része a városon kívüli területekről transzportálódik. Előadásomban további konkrét eredményekről számolok be és ismertetem az ezidáig megállapított következtetéseket.

### A budapesti városi aeroszol méreteloszlása és kiülepedése az emberi légzőrendszerben

Témavezető:

Dr. Salma Imre, tudományos főmunkatárs, ELTE, TTK, Technológiai és Környezetkémia tanszék

Az aeroszol részecskék méreteloszlásának ismerete alapvető fontosságú számos aeroszolkémiai folyamat felderítése és magyarázata szempontjából. Inhaláció esetén a kiülepedés helye és mértéke, s így az esetleges biológiai hatás is erősen részecskeméret függő. A budapesti városi aeroszol jellemzésekor meghatároztuk 28 elem méreteloszlását a város négy pontján: egy zöldövezeti területen (KFKI telephely), két belvárosi ponton (Lágymányos Egyetemi Központ és Széna tér) valamint a Várhegyi-alagútban. A mérési eredmények alapján megállapítottuk, hogy nemcsak a légköri koncentrációk nőnek a mintavételi helyek említett sorrendjében, de a tipikusan antropogén elemek (S, Cl, K, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb és Pb) méreteloszlása is lényegesen változik. Növekvő aeroszol koncentrációval a finom aeroszol frakció (aerodinamikai átmérő < 2  $\mu\text{m}$ ) relatív jelentősége monoton csökken, ugyanakkor a durva aeroszol frakció (aerodinamikai átmérő 2-10  $\mu\text{m}$ ) relatív jelentősége nő. E tendencia eltér az eddigi feltételezésektől.

A méreteloszlások felhasználásával egy stochasztikus tudómodell segítségével meghatároztuk 13 elem (S, Cl, V, Ni, Cu, Zn, As, Br, Pb az antropogén elemek közül, Al, Si, Ca, és Fe pedig a talajeredetű elemek közül) kiülepedését az emberi légzőrendszer egyes nagyobb egységeiben, illetve a légúti generációkban külön-külön. A számításokat a Salzburgi Egyetemen és a KFKI AEKI-ben közösen kifejlesztett modellel végeztük el felnőtt férfi, nő és öt éves gyerek esetén ülő tevékenységnek megfelelő légzésintenzitás mellett. Legnagyobb valószínűségű kiülepedést a mellkason kívüli tartományban kaptunk, ami egy nagyságrenddel meghaladta a tüdőben (a légzőrendszer mellkasi szakasza) történő kiülepedést. Meglepetésünkre az aeroszol méret szerinti eloszlása nem befolyásolja jelentősen a tüdőbeli kiülepedés mértékét és helyét, ezzel szemben nagy hatással van a mellkason kívüli kiülepedés mértékére. Előadásban konkrét eredményeket is bemutatunk, valamint megadjuk a jelenség magyarázatát.

### Kis vízfolyások szennyezésének kimutatása környezet-analitikai módszerekkel (Galga-patak példáján bemutatva)

Témavezetők:

Dr. Bardóczyné Dr. Székely Emőke, adjunktus, SZIE, KGI, Tájökológiai tanszék  
Dr. Heltai György, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZIE, MKK, Kémia és Biokémia tanszék  
Kruppiné Fekete Ilona, tanársegéd, SZIE, KGI, Tájökológiai tanszék

A vízvédelemben jelentős szerepet játszanak a kis felszíni vízfolyások, a patakok, melyek koncentráltan jelzik a szennyezések megjelenését.

Egy – egy patak több településen keresztül haladva jut el a befogadóba, miközben számos természetes és antropogén hatás érheti.

Munkám a közvetlen környezetemben levő Galga patak tanulmányozása volt, a szennyezettség kérdésének megállapítása, az esetleges szennyezés okának felderítése. Vízzajzi és fémanalitikai jellemzők alapján próbáltam tájékoztatást nyújtani a patak szennyezettségi állapotáról.

A megfigyeléseket és méréseket a patak egy bizonyos szakaszát – Aszód – Püspökhatvan - lehatárolva folytattam. A vizsgálat során a vízkezelési szempontból érzékeny területeket, pontokat kerestük meg. A lehatárolt szakasz érzékeny pontjai voltak a mintavételi helyek. Öt pontot jelöltünk ki a patakon: Aszód Szennyvíztisztító Telep, Aszód Ancsi árok, Iklad Műszergyár, Galgamácsa Némedi patak, és Püspökhatvan Megyerkei patak befolyásnál. Ezekről a helyekről víz – és iszapmintát vettem, majd elemanalitikai és talajhigiéniai méréseket végeztem.

Vízmintavételre csak egy időpontban került sor, elsősorban az üledékeket vizsgáltam.

Az üledékvizsgálat okai:

1) A vízből vett minta csak pillanatnyi állapot jellemzésére alkalmas, ezzel szemben az üledék hosszabb időtartamról ad információt, így a szennyezés felderítésére is van lehetőség.

2) A nehézfémek jelentős hányada az üledékben halmozódik fel, és mivel biológiai lebontásukra nincs lehetőség, ezért az esetleges káros hatásuk hosszú időn keresztül megmarad.

A kémia vizsgálatok mellett mikrobiológiai vizsgálat is történt a patak minden pontján, mert hosszabb távon jobb képet ad a patak állapotáról.

Az elemek dúsulási helyéből következtetni lehet a szennyezések eredetére.

### Néhány olajtőkfajta preemergens herbicidekkel szembeni érzékenységeinek vizsgálata

Témavezetők:

Dr. habil. Lehoczky Éva tanszékvezető, egyetemi docens, VE GMK, Agrokémiai és Növényvédő szer kémiai Tanszék

Lukács Péter számítástechnikai munkatárs, VE GMK, SZTIK Számítóközpont

Az 1996-os évben 9 ezer, míg napjainkban 20 ezer ha-on folyik az olajtők termesztése. A termésátlag 60-80 t/ha. Elsősorban magjáért termesztik, mely közvetlen emberi fogyasztásra alkalmas, valamint sajtolással kiváló étrendi és roboráló hatású olaj nyerhető belőle. A melléktermékként jelentkező tökhús frissen is, szilázsként is etethető.

A termesztés sikerének egyik legfontosabb tényezője a megfelelő gyomszabályozás. A korai gyomkompetíció megelőzésében, lehetőségének csökkentésében, fontos szerepet játszanak a preemergensen alkalmazható herbicidek.

Három, a köztermesztésben elterjedt olajtőkfajta (Gleisdorfer, Szentesi futó, Szentesi oliva) preemergens herbicidekkel (Afalon Dispersion, Dual Gold 960 EC, Maloran 50 WP) szembeni érzékenységét vizsgáltuk.

Az üvegházi, tenyészedenyes, talajkultúrás kísérletek beállítása a Hatósági Herbicidvizsgálati Módszertanban rögzítettek alapján történt. A herbicideket a szántóföldi felhasználásra javasolt dózisnak megfelelően alkalmaztuk. A vetéstől számított 21 nap múlva mértük a növények hajtáshosszát, levélszámát, lomblevélterületét, friss illetve száraz levél- és szártömegét. A hajtások tápelem tartalma is meghatározásra került.

A kísérlet során a biomassza produkcióban és a hajtások tápanyagtartalmában bekövetkező változások alapján értékeltük a különböző fajták herbicidekkel szembeni érzékenységét.

*Eredményeink alapján a következő megállapításokat tehetjük:*

A herbicid kezelések eltérő változásokat okoztak a vizsgált növekedési paraméterekben, a különböző fajtáknál.

A fajták közötti különbségek, különösen az eltérő növekedési típusúaknál jellemzően megmutatkoztak már ebben a korai fejlődési fázisban is.

A beltartalmi vizsgálatok alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a különböző herbicidek a kultúrnövény tápanyagfelvételét is befolyásolták.

A vizsgálati eredményeink iránymutatóak lehetnek a gyakorlat számára is.

### A csalánból nyerhető kivonat, mint természetes alapú korróziós inhibitor

Témavezető:

Dr. Kutsán György, egyetemi adjunktus, SZTE, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

Az iparban nagy mennyiségben alkalmaznak korróziógátló adalékokat. Ezek az anyagok általában mérgezőek, esetleg karcinogének. Ma már nagy igény van a környezetbarát úgynevezett "zöld" korróziós inhibitorokra. A nem toxikus anyagok alkalmazása azért is indokolt, mert ezek az inhibitorok a szennyvizeken keresztül bekerülnek az élővízbe és onnan a táplálékláncba. A természetes alapú korróziógátló szerek könnyen lebomlanak, így velük elkerülhető a környezetszennyezés problémája, illetve a táplálékláncban való felhalmozódásuk.

Céлом az volt, hogy megvizsgáljam alkalmas-e a csalánból nyerhető kivonat korróziós inhibitornak. Különböző extrahálószerket és extrakciós eljárásokat próbáltam ki, az extraktumok klorofill koncentrációját spektrofotometriásan határoztam meg.

Az inhibitor hatékonyságának vizsgálatához az apró levelű csalán (*Urtica urens*) leveleit folyékony nitrogénnel léfagyasztottam, majd a tömegénél kétszer nagyobb tömegű 90%-os ipari izopropil-alkoholban hagytam állni 24 órán át. Ezután centrifugálással választottam el a hasznos extraktumot.

Többféle vizsgálati módszert alkalmaztam az inhibitor hatékonyság meghatározásához. A hagyományos laboratóriumi módszerek közül megkülönböztetett figyelmet érdemel a NACE-szabvány szerinti, ún. tervezett időtartamú eljárás, amellyel a korróziósebesség időbeni változása mellett a fém korrodálhatóságának és a közeg korrózivitásának a korróziós folyamat során bekövetkező megváltozása is meghatározható. Ezenkívül elektrokémiai méréseket (ciklikus voltammetria, galvanosztatis mérés) is végeztem. Az inhibitor hatékonyságát különböző összetételben és különböző hőmérsékleteken, illetve kétféle közegben vizsgáltam.

Eredményeim azt mutatják, hogy a vizsgált koncentrációtartományban az általam kinyert extraktum megfelelő védőképességet biztosít ezekben a közegekben.

### A mecseki uránércbányászat során keletkezett zagytározók radonexhalációs potenciáljának meghatározása

Témavezető: Dr. Somlai János, docens, VE, Radiokémia tanszék

A Mecseki Ércbányászati Vállalat és jogelődjei, az uránércbányászat és a feldolgozás céljából kisajátított területen végezték tevékenységüket. Ez a terület Pécs városától nyugatra a Jakab-hegy déli lejtőjén, valamint a Mecsek nyugati és déli oldalán helyezkedik el. A bányát és az ércfeldolgozó üzemet 1997. decemberében zárták be véglegesen. A bánya működése során az ipari területen számos környezetszennyező forrás keletkezett:

Meddőhányók és környezetük

Perkolációs terek

Zagyterek és környezetük

Bányaépületek

Bányavájatok

TDK munkám során a zagytározók rekultivációs talajrendezési programjában veszek részt. Az ipari területen két zagytározó található: az I. számú tározó 15,7 Mt zagyot, a II. számú tározó 4,6 Mt zagyot tartalmaz. A II. számú tározóban lévő zagy és az alatta elszennyezett talaj áthordásra kerül az I. számú tározóba, mely megfelelő vastagságú földréteggel lesz borítva. A lefedéshez szükséges talajvastagság meghatározásához alapfeltétel a zagy  $^{226}\text{K}$  koncentrációjának és  $^{222}\text{Rn}$  emanáló és exhaláló képességének ismerete.

A zagytározó radiometriai vizsgálatára a következő méréseket végeztem el: a talajgáz radon koncentrációjának meghatározását, gamma dózisteljesítmény és radonexhaláció vizsgálatát in situ módszerekkel; továbbá gammaspektrometriai méréseket végeztem és laboratóriumi körülmények között hajtottam végre a radonexhalációs vizsgálatokat.

### Környezetbarát flokkulálószer előállítás keményítő foszforilezésével

Témavezető: Dr. Dencs Béláné egyetemi adjunktus

Számos helyen a lakosság ivóvíz szükségletét felszíni vizekből nyerik. A felszíni vizek mechanikai tisztítása során a nagyobb méretű lebegő szennyezéseket távolítják el. A koloid méretű szennyezőanyagok és algák vegyszeres eltávolítását a derítés folyamatában végzik el. Derítőszerként (koagulálószerként) általában a három vegyértékű fémek sóit használják. Az ülepedési problémák elkerülése érdekében kerültek előtérbe a segédderítő szerek vagy flokkulálószer. Ezeket a koagulálószerrel együtt, vagy önállóan alkalmazzák. Nagy részük aktív funkció csoportokkal rendelkező szintetikus polimer. Ezek a polielektrolitok nagyon stabilak, a természet számára nehezen lebonthatók, ráadásul gyártásuk során számos toxikus melléktermék és reagens kerülhet a késztermékbe, és maradhat vissza a tisztított vízben.

A Veszprémi Egyetem Vegyipari Műveleti Tanszékén egy kutatócsoport az ivóvíztisztításban alkalmazható természetes flokkulálószerrel fejlesztett ki, melyeket keményítő kémiai módosításával állítanak elő. Nagy előnye ezeknek a modifikált keményítő származékoknak, hogy nem mérgezőek, és környezeti hatásokra könnyen lebomlanak. Világviszonylatban újdonság, hogy az ÉRV Lázberci Vízművében több hónapja alkalmazzák a Greenfloc 213A segédderítőszerrel.

A keményítő kémiai módosítását szilárd fázisú reakcióval hajtják végre. A reagensek összekeverése után hőkezeléssel biztosítják a kémiai reakció lezajlását. Ekkor két reakció játszódik le párhuzamosan: az aktív foszfát csoportok beépülése és a keményítő degradációja. Az előbbi kedvezően, az utóbbi hátrányosan befolyásolja a flokkulálószer minőségét.

Munkám során a szilárd fázisú reakciót különböző hőmérsékleteken vezettem. Azt vizsgáltam, hogy a hőkezelés paraméterei (a hőmérséklet és a hőkezelési idő) hogyan befolyásolják az ülepedés szempontjából fontos jellemzőket: a polimer lánchosszát, a foszfát csoportok felvételét és az ülepedőképességet.

A kísérletek végső célja a reakciók sebességi állandóinak meghatározása, ami a szilárd fázisú reaktor méretnövelését, és az üzemvitel optimalizálását könnyíti meg. A vizsgálatok eredményei hozzájárulnak ahhoz, hogy egy környezetbarát termék funkcionálisan, és gazdaságilag is képes legyen helyettesíteni a hasonló célú szintetikus készítményeket.

### Szilárdtest nyomdetektorok alkalmazása a lakótéri radon dozimetriában

Témavezető:

Dr. Németh Zoltán, egyetemi docens, VE-MK, Radiokémia tanszék

Az utóbbi két évtizedben nagymértékben megnövekedett az érdeklődés a radonprobléma iránt. A radon és bomlástermékei a lakosságot terhelő 2,4 mSv/év természetes eredetű sugárterhelés több mint felét teszi ki és így a radontól származó lakossági sugárterhelés is jelentős. A radon és leányelemei  $\alpha$ -részecskéket bocsátanak ki, melynek viszonylagos biológiai hatékonysága 20-szor nagyobb, mint a  $\beta$ -,  $\gamma$ - vagy röntgensugárzásé.

A radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) természetes eredetű, színtelen, szagtalan radioaktív nemesgáz, amely jelen van a szabad levegőben és minden épületben, így a lakásokban és munkahelyeken is. Ezért szinte mindenütt ki vagyunk téve radontól származó sugárterhelésnek. Egyes területeken a mélységi kőzetek természetes radioaktivitása 10-20-szorosan meghaladja a világátlagot, és így a törésvonalak mentén magas radonszintek jelenhetnek meg az épületek légterében.

A radonkoncentráció a lakásokban az időjárástól és az évszakoktól függően változik, ezért a beavatkozások szükségességének megállapításánál csak hosszabb távú átlagértéket tekinthetünk egyértelműen megalapozottnak. A különböző évszakokban több hétig végzett mérések már elég szoros korrelációt mutatnak az átlagértékhez. A hosszú idejű, integrális mérések közül a szilárdtest nyomdetektoros mérés a legszélesebb körben használt, hiszen viszonylag olcsón szolgáltat megbízható eredményeket.

A Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszékén több éve folyik nyomdetektoros radon felmérés. A detektáláshoz CR-39 (TASTRAK) nyomdetektort, a nyomok előhívásához kémiai maratást alkalmaznak. Az eredetileg szemcseméret elemzésre alkalmazott VIRGINIA képanalizáló program adaptálásával az egyébként körülményes kiértékelés javítható. Munkám során a rendszer kalibrálását, a mérési folyamat optimalizálását végeztem el. A kialakított rendszerrel több összehasonlító mérést, illetve felmérést hajtottam végre. Az eredmények ismeretében megállapítható, hogy a kialakított és optimalizált rendszer rutin mérések elvégzésére alkalmas.

### A Balaton-felvidék jelentősebb forrásvizei rádium és radontartalmának mérése és a kritikus csoport ebből eredő sugárterhelése

Témavezető: Dr. Somlai János, docens, VE, Radiokémia tanszék

A tanszéken folyó korábbi TDK és diploma munkák igazolták, hogy Magyarországon a palackozott ásványvizek közül vannak olyanok, melyek rádium tartalma az ivóvízre vonatkozó határértéket meghaladják. Ezen kívül különböző nemzetközi irodalomban is található adatok arra vonatkozóan, hogy néhány ásványvíz jelentős radon és rádium tartalommal bír.

A Balaton-felvidék mélységi kőzeteiben néhány helyen jelentős mennyiségű urán és rádium található. A korábbi kísérleti urán bányászatot a lencseszerű elhelyezkedés miatt leállították. Emiatt várható, hogy az ezekből a kőzetekből származó vizek is jelentős radon és rádium tartalommal bírnak.

A talajban, magas rádiumtartalmú kőzetek közti víztározókban a víz jelentős mennyiségű rádiumot tartalmazhat, ami ivóvízként való felhasználása esetén az emberi szervezetbe is bekerül. A szervezetben a kalcium és magnézium ionokkal mozog együtt a rádium ion és a csontrendszerbe épül be (csontkereső izotóp). Nehezen ürül ki a szervezetből, és hosszú távon a csontdaganatos megbetegedések kialakulásának valószínűségét növeli meg. Az ivóvízzel a szervezetbe kerülő radon a véráramba majd a különböző szövetekbe kerül. Az ebből eredő sugárterhelés nem olyan jelentős, mint a vízben oldott rádiumétól.

Ezért határoztuk el, hogy a Balaton-felvidék forrásainak radon és rádium tartalmát határozzuk meg és a kritikus csoportokra dózisterhelést is számolunk. Bár a forrásvizekre jellemző, hogy alkalomszerűen fogyasztja a lakosság, vannak kitüntetett források (Savanyú-forrás, Balatonfüred), melyet néhányan rendszeres napi vízszükségleteik kielégítésére használnak. A radon koncentráció mérést hordozható PYLON víz radonmérő eszközzel végeztük, a rádium mérést a helyszínen vett minta előkészítése után a Radiokémia Tanszéken mértük. A kapott értékek alapján a lakossági dózisterhelést kiszámoltuk.

A LUCAS-cellák hatásfokát PYLON RN 2000 A típusú (Kanadában hitelesített) radonforrással, GENITRON EV 03209 típusú (Németországban hitelesített) radonkamrában beállított radonkoncentrációjú gáz mérésével határoztuk meg.

Az eddigi méréseink során azt tapasztaltuk, hogy a legtöbb forrásvíz rádium és radon tartalma az ivóvizekre vonatkozó határértéket nem haladja meg, de a Szekér Ernő Emlékforrás a fentiekben említett komponensek koncentrációja a határérték közelében ingadozik.

### A kadmiumstressz és a vashiány által nyárfa növényekben kiváltott elemtartalom-változások vizsgálata TXRF-módszerrel

Témavezető:

Dr. Záray Gyula

egyetemi tanár, tanszékvezető, ELTE, TTK, Kémiai Technológiai és  
Környezetkémiai Tanszék

A kadmium felvételét és transzlokációját, valamint a kadmiumnak a Fe, Mn, Zn, K és Ca felvételére és transzlokációjára gyakorolt hatását vizsgáltuk nyárfa (*Populus alba*) modellnövényeken EDTA és citrát komplexképző jelenléte esetén. Továbbá tanulmányoztuk a vashiány hatását nyárfa növények növekedésére és esszenciális elemtartalmára.

A növényi minták elemtartalmának a meghatározását mikrohullámú feltárást követően egy totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrométer segítségével végeztük el.

A kadmiumstressz a nyárfa növények nagyfokú növekedésgátlását idézte elő; citrát alkalmazása esetén a növényi részek száraztömege nagyobb mértékben csökkent, mint EDTA jelenlétében. A felvett kadmium jelentős része a gyökérben akumulálódott, a hajtásba irányuló transzport kis mértékű volt mindkét komplexképző esetén. A növények citrát mellett nagyobb mennyiségű kadmiumot vettek fel, mint EDTA esetén. A kadmiumkezelés növelte a gyökerek vastartalmát, a levelekben pedig vashiányt okozott EDTA és citrát jelenlétében egyaránt. A növények mangántartalma csökkent, cinktartalma pedig nőtt kadmium hatására mind a gyökérben, mind a hajtásban az alkalmazott komplexképzőtől függetlenül. A növényi részekben mérhető káliumszinteket a kadmiumkezelés csak citrát jelenléte esetén módosította: a fiatal levelekben a káliumtartalom megnőtt. A kalcium mennyiségét és a növényen belüli eloszlását a kadmium nem befolyásolta egyik komplexképző mellett sem.

A vashiányos növények száraztömege a kontrollhoz képest csökkent EDTA és citrát alkalmazásakor egyaránt. A gyökérben raktározott vas mobilizálódott és a hajtásba transzlokálódott mindkét komplexképző esetén; azonban EDTA jelenlétében a gyökérben akumulált vas kisebb mennyisége miatt a levelekbe transzportált vas nem volt elegendő a vashiány kiküszöböléséhez. Vashiány hatására a különböző növényi részek mangántartalma és cinktartalma egyaránt növekedett függetlenül az alkalmazott komplexképzőtől. A növény kálium- és kalciumtartalmát nem befolyásolta jelentősen a vashiány sem EDTA, sem citrát alkalmazása esetén.

### A PVC környezetvédelmileg előnyös lebontása termooxidatív eljárással

Témavezető:

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár, ELTE TTK, Kémiai Technológiai és  
Környezetkémiai tanszék, tudományos osztályvezető, MTA KKKI, Polimerkémiai és  
Anyagtudományi Osztály

A legtöbb szintetikus polimer és így a belőlük készített műanyagok nagyon stabilisak, lebomlási idejük években mérhető, így használat után csak a hulladék mennyiségét növelik. A poli(vinil-klorid) (PVC) hulladék kezelése sem problémamentes; nagy hőmérsékleten való égetések során rákkeltő anyagok, dioxinok is keletkezhetnek. A probléma megoldása egy olyan oxidatív elődegradációs eljárás lehet, amely a PVC környezetkémiai szempontból előnyös lebontásához vezet.

Kísérleteink során ipari PVC-t használtunk, amit 1,2,4-triklór-benzol (TCB) oldatban 200°C-on O<sub>2</sub> atmoszférában degradáltunk Pb-sztearát stabilizátor jelenlétében, illetve anélkül. A kapott eredményeket értékelve kijelenthetjük, hogy a PVC TCB-s oldatában termooxidatív körülmények között láncszakadási folyamatok játszódnak le. Vizsgáltuk a stabilizátor hatását hosszú idejű, nagy hőmérsékletű degradáció során. A számátlag molekulatömeg jelentősen csökkent az eredeti PVC-mintához viszonyítva, tehát megállapíthatjuk, hogy az ólom-sztearát stabilizátor a poli(vinil-klorid) TCB-s oldatában ilyen körülmények között nem képes meggátolni a PVC láncok tördelődését. Ha azonban a stabilizátor jelenlétében mért minták eredményeit összehasonlítjuk a stabilizátort nem tartalmazó minták eredményeivel, akkor kiderül, hogy a stabilizátor ebben az oldószerben valamelyest gátolja a láncszakadási folyamatot. Ezt a megfigyelést a PVC lágyítójának (DOP) oldatában nem észlelték.

A különböző ideig degradált minták eredményeiből a láncszakadás kinetikájára is következtethetünk. Megállapítottuk, hogy a molekulatömeg-csökkenés a degradáció előrehaladtával mérséklődik. Kiszámítottuk a 100 monomeregységre eső láncszakadások számát, és ennek időben való változását megfigyelve kijelenthetjük, hogy a láncszakadás állandó sebességű folyamat az általunk vizsgált időintervallumban. Ez arra utal, hogy a PVC-láncok szakadása a polimer tömegétől és a termooxidatív degradáció mértékétől független folyamatként megy végbe a vizsgált degradációs idő tartományban. Meghatároztuk a láncszakadás folyamatának sebességi állandóját mindkét esetben.

A munkánk során nyert új eredmények és felismerések reményeink szerint segítséget nyújtanak a PVC-hulladékok problémájának megoldásához, és további kísérletek elvégzése után sikerül egy ésszerű, olcsó és könnyen alkalmazható elődegradációs eljárást kifejleszteni.

### Szemes termények és talajminták szárítása mikrohullámú technikával

Témavezető:

Dr. Ország István, docens, DE, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

A mikrohullámú energiaközlés kiválóan alkalmas szilárd anyagok nedvességtartalmának eltávolítására és meghatározására. A mikrohullámú vízelvonás nagy előnye a hagyományos (konvekciós, infravörös besugárzási) szárítási módszerrel szemben az, hogy gyorsabb, egyenletesebb és kisebb energiaigényű.

Kísérleteim során különböző helyről származó talajminták, szemes termények (szemes kukorica, amarantmag), illetve szárítószer (szilikagél) nedvességtartalmának eltávolítását és mennyiségi meghatározását végeztem el. A kísérleteket egy speciálisan átalakított mikrohullámú sütőben, a tanszéken kifejlesztett mikrohullámú térben mérő hőmérő alkalmazásával hajtottam végre. Ez egy nem veszteséges, magas forrási hőmérsékletű szénhidrogénnel töltött üveghőmérő, mellyel a minta belső hőmérsékletét lehet mérni. Mivel a minták külső és belső része eltérő módon melegszik, ezért kétféle hőmérsékletmérést végeztem. A felületi hőmérsékletet Cole-Parmer lézersugaras IR - hőmérővel mértem.

Kísérletek kivitelezése: Ismert tömegű mintákat mikrohullámú térben melegítettem. Adott időközönként a mikrohullámú besugárzást megszüntettem, a mintákat hűlni hagytam és mértem a szobahőmérsékletű minták tömegcsökkenését. Ezt a műveletsorozatot a minták tömegállandóságáig végeztem.

Az eredmények azt mutatják, hogy a mikrohullámú szárítás időigénye töredéke a hagyományos hőkeltésen alapuló szárítási módszereknek. Ennek oka az, hogy a hagyományos szárítás során a nedvesség először az anyag felületéről párolog el, mivel az energia a túlhevített reakcióedény falától hővezetés révén terjed az anyag belseje felé. Ezzel szemben a mikrohullámú hőkeltéskor a hőmérséklet gradiens és a diffúziós nedvességáram az anyag belsejéből kifelé mutat. E folyamat eredményeként a nedvesség-csökkenés jelentősen gyorsabb és egyenletesebb lesz.

### Policiklikus aromás szénhidrogének kvalitatív és kvantitatív kimutatása pormintákból

Témavezető:

Dr. Kilár Ferenc, egyetemi tanár, tanszékvezető, PTE, TTK, Analitikai és szerkezeti kémia tanszék

A policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) a szerves vegyületek azon csoportját alkotják, melyekben kettő vagy több kondenzált aromás gyűrű található. A napjainkban oly gyakori rákos megbetegedésekért ez a vegyületcsoport a felelős. Természetes folyamatokban vagy antropogén hatásra keletkeznek és jutnak környezetünkbe. Egyes becslések szerint fosszilis tüzelő- és üzemanyagok égetésével kerül a legtöbb PAH az atmoszférába.

A méréssorozat célja egy alagút levegőtisztaságának jellemzése: az alagút levegőtisztaság berendezésében összegyűlt porból a szerves vegyületek és arányaik évszakos változásának kimutatása négy pontos kalibráló görbék alapján.

A porminták 50 mg-ját 20 ml acetonnitril (ACN) enyhén melegítve 2,5 órán keresztül extraháltam. A szobahőmérsékletre lehűlt extraktumokat nitrogéngázzal kb. 1,5 ml-re bepárooltam. A PAH-ok szétválasztása LiChrospher PAH oszlopon ACN/víz gradiens elúcióval történt. A gradiens 60% ACN-ről indult, 30 perc alatt felment 100%-ra, 12 percig 100% maradt, majd 3 perc alatt visszament 60% ACN-re. A detektálás fluoreszcens detektorral történt, a csúcsok azonosítása pedig a retenciók alapján.

Jelentős különbség látható a téli és a nyári időszakban vett minták kromatogramjai között. A 2000. júliusi mintában benzo(a)pirén, dibenzo(a,h)antracén és indeno(1,2,3-cd)perilén nem mutatható ki, fenantrénből és antracénből van a legtöbb. Az 1998. és 2000. januári mintában a pirén és a krizén fordul elő a legnagyobb mennyiségben, és a legkarcinogénebb benzo(a)pirén is jelentős mennyiségben van jelen. A kisebb molekulásúlyú naftalin, acenaftén és fluorén egyik januári mintában sem található meg, sőt a 2000. júliusi mintához hasonlóan a dibenzo(a,h)antracén és az indeno(1,2,3-cd)perilén sem.

Az eredmények alátámasztják azt a feltételezést, hogy a levegő PAH-spektruma évszakonként változik, és a stabilan előforduló vegyületek koncentrációja is ingadozik az időjárás függvényében.

### Hidraulikus nagynyomású porlasztóból és deszolvatóló készülékből összeállított aeroszolgenerátor működésének vizsgálata

Témavezető:

Dr. Salma Imre, tudományos főmunkatárs, ELTE, TTK, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék

Az aeroszokok heterogén rendszert alkotnak. Ennek megfelelően többféle szempontból jellemezhetjük őket. A részecskék méret szerinti eloszlása az egyik legfontosabb tulajdonság, mert befolyásolja az aeroszol fizikai viselkedését és optikai tulajdonságait, valamint közvetlen kapcsolatban áll néhány fontos kémiai tulajdonsággal (pl. kémiai összetétellel) is. Így az aeroszokok kísérleti tanulmányozásának egyik fontos előfeltétele a méret szerinti elválasztás, melyet különböző mintavevő eszközökkel valósíthatunk meg. Ezen készülékek működésének vizsgálatához, hitelesítéséhez és kalibrálásához szükség van egy ismert eloszlású aeroszolt produkáló generátorra. Más készülékek tartozékként rendelkezésünkre álló nagynyomású porlasztóból, deszolvatóló készülékből és nagynyomású folyadékpumpából összeállítottunk és üzembe helyeztünk egy aeroszol generátort.

Jelen vizsgálatunk fő célja az volt, hogy meghatározzuk az aeroszol generátor által produkált részecskeszám szemcseméret szerinti eloszlásának változását a működési paraméterek függvényében. Kapcsolatot határoztunk meg a differenciális méreteloszlás maximuma és a működési paraméterek, tehát a deszolvatóló készülék hűtési, illetve fűtési hőmérséklete, a porlasztásra kerülő folyadék áramlási sebessége, valamint a vivőgáz áramlási sebessége között. A méréseket egy Brookhaven-típusú, dinamikus lézer-fényszóródási berendezéssel és egyedi részecskeszámlálóval végeztük  $\text{CuCl}_2$  aeroszolt alkalmazva. Az adatok kiértékelésével meghatároztuk a generátor működési paramétereit által előidézett trendeket. Előadásomban konkrét példákkal szemléltetem megállapításainkat. A kísérletek további szakaszában kiegészítő és összehasonlító méréseket végzünk.

### Cisz- és transz-cipermetrin kölcsönhatása ciklodextrinekkel

Témavezető:

Horváthné Dr. Otta Klára, egyetemi docens, ELTE, TTK, Kém. Techn. és Körny. Kém. Tsz.

A piretrumfélékből előállított természetes növénykivonatot már közel 400 éve használják rovarirtó szerként, de mivel ezek előállítása költséges, ezért szintetikus módon készítettek néhány vegyületet. A szintetikus vegyületek fizikai és kémiai tulajdonságaikban előnyösebbek és biológiailag aktívabbak, mint a természetes piretrinek. A szintetikus piretroidok közül többet kereskedelmi készítménnyé fejlesztettek, amelyeket főleg háztartási rovarirtásra, mezőgazdasági rovarirtó szerként alkalmaznak.

A piretroidok mezőgazdasági alkalmazhatóságát korlátozza, hogy általában könnyen bomló, fényérzékeny vegyületek. A ciklodextrinekkel való zárványkomplex képződés egyfajta stabilizálódási lehetőséget nyújt, emellett a rosszul oldódó molekula vizes szuszpenziójához ciklodextrint adva az oldékonyság megnövekszik a ciklodextrin fajtájától függő mértékben.

Kísérleteim célja egy szintetikus piretroid, a cipermetrin ciklodextrinekkel való kölcsönhatásának tanulmányozása, és ciklodextrinekkel képzett komplexeinek vizsgálata volt.

Meghatároztam a cipermetrin oldékonyságát különböző ciklodextrinek vizes oldatában, amelyek alapján számoltam a komplexképződések egyensúlyi állandóit.

Előállítottam 3 féle komplexet együtkristályosítós módszerrel: a cisz-cipermetrin  $\beta$ -ciklodextrinnel, a transz-cipermetrin  $\alpha$ - és  $\beta$ -ciklodextrinnel képzett komplexeit. Megvizsgáltam a komplexek nedvesedési tulajdonságait a tiszta hatóanyaggal és a fizikai keverékekkel összehasonlítva, az eredmények alapján mind a komplexek, mind pedig a fizikai keverékek jobban nedvesednek, mint a hatóanyag önmagában.

A hatóanyag és a komplexek fénybomlását kétféle módszerrel vizsgáltam. A komplexekből, és a hatóanyagok glükózos illetve ciklodextrines fizikai keverékéből egy-egy Petri-csészében az ablakba kiraktam mintákat, majd a napfény által okozott változásokat mértem. Az eredmények szerint a napfény hatására a minták nem bomlottak el, 47 nap után is csak a mérés szórása okozott változást. A fotobomlás vizsgálatát oldatban is elvégeztem UV-lámpával megvilágítva a tiszta hatóanyag, és a hatóanyag random-metilézett- $\beta$ -ciklodextrinnel képzett komplexének 50 %-os alkoholos oldatát. A mérések szerint a ciklodextrin a cipermetrin fotobomlását lassítja.



### TT 160\*\* HÁZTARTÁSI HŰTŐGÉP ÉLETCIKLUS RÉSZLETÉNEK ANALÍZISE

Anyag- és Kohómérnöki Kar, 5. évfolyam

Dr. habil. Raisz Iván, egyetemi docens

Pataki Antalné, okleveles vegyész, minőségügyi mérnök, koordinátor

A dolgozat az Electrolux Lehel Kft. bemutatásával kezdődik. Termelési volumeneken keresztül jelzést ad az életciklus vizsgálat szükségességére. A tanulmány történelmi visszatekintést nyújt az életciklus analízis kialakulására vonatkozóan, majd annak elméleti és gyakorlati kérdéseivel foglalkozik. A hűtökészülékek termékcsaládjából kiválasztja a legnagyobb volumenben előállított TT160\*\*-os típust. A lehetőségek határaihoz mérten adatgyűjtést és feldolgozást végzett a kiválasztott háztartási hűtőgépre, majd részletes anyagösszetétel-vizsgálatot hajtott végre a készüléken. Korábban gyűjtött adatai már a cég hivatalos angol nyelvű kiadványában is megjelentek.

Ezt követően a hűtőgép alumíniumból készült alkatrészeire fókuszál és azokon végzi el az analízis műveleteit. Az elemzést négy fő csoportra osztja:

Alumínium előállítása érceiből és a nyers alumínium finomítása: az egy készüléknél történő nyers alumínium előállításához szükséges villamos energia mennyiségének, valamint a műveletek során felhasznált anyagoknak és energiataralmaknak a megadása,

A finomított alumínium hengerlése lemezekké: a felhasznált anyagok és a villamos energia mennyiségének és energiataralmának megadása,

A hengerelt lemezen végrehajtott műveletek elvégzése és a lemez készülékbe történő behelyezése: a technológiai folyamatok során bevitt anyag- és villamos energia mennyiségek, valamint a közben keletkező emissziók vizsgálata,

A készülék elhasználódása utáni alumínium újrahasznosítása: becslést hajtott végre a készülékből kinyerhető hulladék alumínium újrahasznosítása során nyert energia-megtakarításra és a környezetterhelés csökkenésére.

Összefoglalja az analízis eredményeit, majd javaslatokat tesz:

A nyers alumínium előállításakor javasolja a hulladék alumínium felhasználását, ami a villamos energia mennyiséget és a keletkezett melléktermékek mennyiségét jelentősen csökkenti.

Az üzemen belül a legnagyobb részegység a öreg alakítógépek energia-felvétele. Javasolja ezek cseréjét.

Szintén javasolja a transzport költség lecsökkentését és az alapanyag hazai beszerzését.

### Oxidimetriás olajmeghatározási módszer megbízhatóságának vizsgálata

Témavezetők:

Dr. Fekete Jenő, egyetemi tanár, BME, VEK, Általános és Analitikai Kémia Tanszék  
Kotnyek Orsolya, kutató mérnök, BME, VEK, Általános és Analitikai Kémia Tanszék

Mind a hazai mind a nemzetközi gyakorlatban egymás mellett több fajta olajmeghatározási módszert alkalmaznak. Ezeknek a módszereknek közös problémája a megfelelő kalibrálás. Az eddig használt olajmeghatározási módszerekhez laboratóriumi háttér kell, így az olajszenyezés feltárásánál vagy remediációs kísérleteknél a munka folytatásához szükséges adatok csak későbbiekben állnak rendelkezésre, ez rendkívül csökkenti a hatékonyságot. Az általam vizsgált módszernek nagy előnye, hogy viszonylag kis eszközigénnyel a mérések helyszínen elvégezhetők.

Munkám során azt vizsgáltam, hogy azonos mintaelőkészítési módszert alkalmazva, az oxidimetriás titrálás eredményei mennyire térnek el az infravörös spektroszkópiás és gázkromatográfiás vizsgálatok eredményeitől.

Vizsgálataim során megállapítottam, hogy az új módszer a hibahatáron belül azonos eredményt adott a hivatalos módszerekkel. A következőkben néhány, a módszerre jellemző adatot mutatok be. A kimutatási határ –talajminőségtől függően- kisebb, mint 10 ppm. A mennyiségi meghatározás alsó határa 30 ppm körüli. A titrálás során fogyott reagens mennyisége és az olajtartalom között lineáris összefüggés van. A gyakorlati életben általában a remediálandó területek 300-500 ppm feletti olaj tartalmúak, ugyanis a környezetvédelmi hatóságok ezt az olajtartalmat adják meg tűrhetőnek. Ennek alapján a módszer teljesíti a feltételt, hogy az előírt érték tizedénél is elvégezhető az olajtartalom meghatározás. A módszert elsődlegesen monitoráló (screen) módszernek mondjuk, amellyel megállapítható, hogy a nagyszámú minták közül melyiket kell laborba szállítani, ahol a részletes vizsgálatok elvégezhetők.

### Poliuretán elasztomerek hidrolízise

Témavezető:

Dr. Borda Jenő, adjunktus, DE, TTK, Alkalmazott Kémiai Tanszék

A poliuretánok napjaink egyik legdinamikusabban fejlesztett műanyaga. A világtermelés éves szinten meghaladja az 50 millió tonnát. A nagymértékű gyártással együtt jár a nagymennyiségű hulladék keletkezése is.

Kísérleteink során nem habosított ipari poliuretán elasztomer-hulladékok hidrolízisét (vízgőzös lebontását) valósítottuk meg. Célul tűztük ki továbbá a kísérleti paraméterek optimalizálását, a keletkezett termékek szétválasztását és azonosítását.

A kísérleteket egy 2,1 literes keverős acélreaktorban végeztük, amely belső hőmérővel és nyomásmérővel volt felszerelve. A reaktor fűtése gázlánggal történt. A reakció előrehaladásának vizsgálatát illetve a termékek azonosítását infravörös spektroszkópiával, méretkiszorításos- és vékonyréteg kromatográfiával végeztük.

A poliuretánok lúgos/savas hidrolízisre érzékenyebbek, ezért kísérleteinkben katalitikus mennyiségű lúgot alkalmaztunk. Vizsgáltuk a katalizátor nélkül vezetett reakciót is.

A reakcióban 5000-6000 g mólómege poliolt, a gyártásnál felhasznált diizocianátnak megfelelő diamint illetve szén-dioxid keletkezik. A keletkező szén-dioxid a katalizátorként jelenlévő lúggal reagál, így nem okoz nyomásnövekedést. Másrészt lúgot fogyaszt, így a szükséges lúg mennyiségét is vizsgálnunk kellett. A reakció során két fázis keletkezik. Az alsó, nagyobb viszkozitású fázis tartalmazza a poliolt és a diamint. A felső, vizes fázisban van jelen a képződött só.

A vizsgált paraméterek a következők voltak: reakcióidő, hőmérséklet, lúgkoncentráció

Kimért függvények: idő-molekulatömeg (poliol), hőmérséklet-molekulatömeg (poliol)

A függvények alapján meghatároztuk az optimális paramétereket. Azonosítottuk és szétválasztottuk a keletkező poliolt és a diamint. Vizsgáltuk a vizes fázis sótartalmát, amiből következtetéseket lehet levonni a keletkezett szén-dioxid mennyiségére vonatkozóan.

A jövőben vizsgálni fogjuk még a vizes fázis többszöri visszaforgathatóságát, ami az ipari műveleteknél fontos, illetve a kapott termék felhasználhatóságát úgy, hogy a terméket komponenseire szétválasztjuk, vagy szétválasztás nélkül hasznosítjuk (pl. uretán típusú ragasztó).

### Klór-benzol oxidatív lebontása hidrotalcit eredetű katalizátorokon

Témavezető:

Dr. Halász János, egyetemi docens, SZTE, TTK, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

A klórtartalmú szerves vegyületek kémiai lebontása termikus oxidáció, katalitikus dehalogénezés és katalitikus oxidáció útján valósítható meg. Napjainkban a katalitikus oxidáció alkalmazása került előtérbe, mellyel 350-500 °C között megfelelő katalizátor alkalmazása mellett teljes oxidáció valósítható meg. Az eddig alkalmazott katalizátorok azonban gyorsan elveszítik aktivitásukat, mert reakcióba lépnek a keletkező HCl-dal vagy Cl<sub>2</sub>-ral.

A természetben előforduló réteges Al-Mg-kettőshidroxidok, melyeket hidrotalcitoknak nevezünk, a báziskatalizált reakciókban ill. az oxidációs reakciókban kiemelkedő katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek. A hidrotalcit eredetű kettősoxid katalizátorokat klórtartalmú szerves vegyületek oxidatív lebontásában még nem alkalmazták, más katalitikus reakciókban nyújtott kedvező aktivitásuk azonban arra ösztönzött bennünket, hogy ezen oxidok katalitikus hatását a klórbenzol oxidatív lebontásában vizsgáljuk.

Munkánk során hidrotalcit eredetű Al-Mg- (M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup>=2;4), Cr-Mg- (M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup>=2;4), Zr-Al- (M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup>=2), és Fe-Mg- (M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup>=4) kettősoxid katalizátorokat állítottunk elő. A katalizátorokat a M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oldatából NaOH-os együttlécsepás módszerével szintetizáltuk, majd 500 °C-on hőkezeltük. Ezt követően a klórbenzol levegővel történő oxidációját áramlós rendszerben, folyamatos állóágyas reaktorban vizsgáltuk 350-450 °C hőmérsékleten, levegőfelesleg alkalmazásával. A kiindulási anyag és a termékek analizésére gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltuk. A lebomlás során képződő szervesetlen klór meghatározása NaOH-os csapdából argentometriás titrálással történt, míg a katalizátor klórtartalmát kénsavas feltárás útján határoztuk meg. A reakció előtt és után vett katalizátorminták kristályszerkezetét röntgendiffraktometriás eljárással jellemeztük, a hőstabilitást termikus analízissel tanulmányoztuk.

A mérési eredmények alapján elmondhatjuk, hogy az előállított katalizátorok a szerkezettől függetlenül az alkalmazott reakcióidő alatt a klórbenzol katalitikus oxidációjában kimagaslóan jó katalitikus tulajdonsággal rendelkeznek (konverzió > 90%), azonban részben reaktánsként is viselkednek, mert reakcióba lépnek a képződő klórral vagy HCl-dal.

### Vörösiszap alapú katalizátorok alkalmazhatóságának vizsgálata a klór-benzolok oxidatív lebontásában

Témavezető: Dr. Halász János egyetemi docens, SZTE, TTK, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

A klórtartalmú szerves vegyületeket kedvező kémiai és fizikai tulajdonságaik miatt nagy mennyiségben gyártják, a gyakorlati felhasználás szempontjából kedvező kémiai vagy fizikai tulajdonságaik, vagy bizonyos élő szervezetekre gyakorolt mérgező hatásuk volta következtében. Ártalmatlanításuk biológiai úton nem alósítható meg, a kémiai lebontás hatásos, azonban a termikus oxidáció a szokásos körülmények között (900-1000 °C) dioxinok és PCB-k keletkezéséhez vezet; így a biztonságos égetéshez 1200 °C föléti hőmérsékletet kell alkalmazni. Ezért célszerű a katalitikus oxidáció, amelynek alapkötvetelménye az aktív és stabilis katalizátor kifejlesztése. Az eddig alkalmazott katalizátorok azonban gyorsan elveszítik aktivitásukat, mert reakcióba lépnek a keletkező HCl-dal vagy Cl<sub>2</sub>-ral, ezért érdemes olyan katalitikus aktivitással rendelkező anyagok alkalmazása, amelyek olcsóak és viszonylag nagy mennyiségben állnak rendelkezésre.

Munkánk célja ilyen potenciális katalizátorok, elsősorban a timföldgyártás hulladékaként keletkező, vas- és alumínium-oxidot tartalmazó "vörösiszap"- származékainak, vagy az ásványként rendelkezésre álló bauxitnak ilyen célú vizsgálata. Ezért tanulmányoztuk ezen természetes anyagok hőkezelésével nyert minták katalitikus aktivitását a klór-benzol és az 1,2- diklór-benzol oxidációjában, összehasonlítva a szintetikus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hatásával.

A levegővel történő oxidációs reakciókat áramlásos rendszerben végeztük. A katalizátorok fém-ion és klórtartalmát a reakció előtt és után feltárást követő spektrofotometriás és komplexometriás módszerrel, illetve röntgenfluoreszcenz-analízissel határoztuk meg, míg a kristályosság jellemzésére röntgendiffrakciós módszert használtunk.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a bauxit és a vörösiszap alapú katalizátorokon a halogénezett szénhidrogének oxidatív lebontásának sebessége összemérhető az egyéb katalizátorokon kapott eredményekkel. A reakciók a minták Al-tartalmának csökkenésével, továbbá klórbeépüléssel járnak együtt, azaz a katalizátor reaktánsként viselkedik a folyamatban.

### Félvezető fénoxid nanorészecskék előállítása és fotooxidációs hatékonyságuk vizsgálata szerves vegyületek lebontására

Témavezetők:

Dr. Dékány Imre, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Kolloidkémiai Tanszék  
Mogyorósi Károly, Ph.D. hallgató, SZTE, TTK, Kolloidkémiai Tanszék

Munkám során montmorillonitba beépített félvezető oxid (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) nanorészecskéket tartalmazó fotokatalizátorokat állítottam elő, majd különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel tanulmányoztam a kész kompozitok szerkezetét, a beépítés eredményességét, majd legvégül a fotooxidációs tulajdonságukat.

Ezen katalizátorok működésének feltétele, hogy az UV-sugárzás mellett víz és oldott oxigén is legyen a katalizátor közvetlen környezetében. A képződő oxidáló gyökök reagálnak el a szerves vegyületekkel, melyekből több lépésen keresztül CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O keletkezik. A vizsgálatokhoz merülőlámpás UV-reaktort (240-390 nm), illetve a közvetlen napsugárzás energiáját használtam.

Az általam előállított kompozit cirkónium-oxid-hidroxid (ZrO(OH)) nanorészecskéket tartalmazott, amelyeket Zr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ből kiindulva savas hidrolízissel nyertem. A vizsgálatok azonban megmutatták, hogy hidroxid részecskék keletkeztek. Ezek után a lamellás szerkezetű montmorillonitból készült szuszpenzióhoz adagoltam az oxid-hidroxid nanoszort. Ezen folyamat lényegében a montmorillonit lamellái közötti töltéskompensáció miatt interkaláció volt. Titán-alkoxid savas hidrolízisével előállított TiO<sub>2</sub> szort is használtam pillérezett montmorillonit nanokompozitok előállítására.

Az így nyert kompozitokat tanulmányoztam röntgendiffrakciós és termoanalitikai méréssel, ill. transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálattal. A fotooxidációt nemcsak az általam elkészített félvezető oxidokkal vizsgáltam, hanem még más félvezető részecskékkel (SnO<sub>2</sub>) is ellenőriztem. A lebontáshoz olajos talajt illetve kationos tenzidet használtam. A bontás eredményességét infravörös spektroszkópiával, UV-VIS spektrofotometriával ill. TOC (Total Organic Carbon) analitikai méréssel követtem.

### Oxálsav fotokémiai lebontása TiO<sub>2</sub> félvezető katalizátor felületén

Témavezetők:

dr. Szabóné dr. Bárdos Erzsébet, adjunktus, VE, TK, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Dr. Horváth Attila, egyetemi tanár, tanszékvezető, VE, TK, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

A környezet egyre fokozódó elszennyeződése az ipari termelés nem kívánatos mellékhatásaként szükségessé teszi, hogy a természetben nehezen lebomló vízszennyezéseket még azok szétszóródása előtt megsemmisítsük. A mechanikus, kémiai és biológiai víztisztítási eljárások mellett fokozódó mértékben alkalmazást nyernek a fotokémiai tisztítási módszerek. A fotokémiai lebontás történhet homogén fázisban vagy heterogén fotokatalitikus reakcióban. A félvezető tulajdonságú TiO<sub>2</sub> anatóz módosulata, mint fotokatalizátor előnyösen használható szervetlen és szerves vegyületek heterokatalitikus fotooxidációjához, az eljárás végén a környezetbarát fotokatalizátor változatlanul visszanyerhető.

TDK munkám során a szennyvizekben gyakran előforduló, fémekkel komplexet alkotó oxálsav fotokémiai lebontását vizsgáltam TiO<sub>2</sub> fotokatalizátor jelenlétében.

A fotooxidációt egy speciálisan kialakított, 3 dm<sup>3</sup> hasznos térfogatú, belső cirkulációs fotokémiai reaktor segítségével végeztem. A gerjesztés egy 40W teljesítményű Tungstram fénycsővel történt, amelynek kisugárzási színeke 350 nm-nél mutat maximumot.

Az oxálsav kétértékű gyenge sav, a különböző mértékben protonált részecskék eloszlása a pH függvényében változik, ami alapján várható, hogy a folyadékfázis pH-ja jelentős tényező a fotoreakció sebességét illetően. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy az oxálsav fotokémiai lebontásában az egyszerű protonált formának elsődleges szerepe van.

Megállapítottam továbbá, hogy az oxálsav heterogén katalitikus fotoreakciója Langmuir-Hinshelwood-féle kinetikai egyenlet szerinti lefutást mutat. Az egyenletből három különböző pH-értéken meghatároztam a látszólagos sebességi együtthatót (*k*) és a reaktáns adszorpciós egyensúlyi állandóját (*K*).

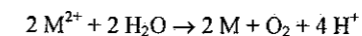
A szennyvizek gyakran különböző fémionokat tartalmaznak, ezért munkám során vizsgáltam a fémionok fotooxidációra gyakorolt hatását is. Kísérletei eredményeim azt mutatják, hogy Cu(II)-ionok és Ag(I)-ionok jelenléte jelentősen megnöveli a fotodegradáció sebességét.

### Felületaktív anyagok és a pH hatása szennyező fémionok fotokatalitikus redukciójára TiO<sub>2</sub>-on

Témavezető:

Dr. Horváth Ottó, egyetemi tanár, VE, TK, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Szennyvizekben előforduló fotokémiai átalakítható kémiai anyagok eltávolítására gyakran alkalmaznak fotoaktív félvezetőket. Működésük alapja a fotogerjesztésre kialakuló elektron-lyuk pár redukáló-oxidáló hatása. Utóbbit szerves anyagok elbontására használják. A fémek TiO<sub>2</sub>-on való redukciójának típusa a következő (általános) reakció szabadon-talpiaváltozása alapján állapítható meg:



Ha a  $\Delta G^\circ < 0$ , akkor a rendszer *fotokatalitikus*. Ebben az esetben az oldatban jelenlevő oxigén nem oxidálja vissza a fémeket, redukálószerként csak a folyamat gyorsítása miatt kell a rendszerhez adni. A fémion standard redukciós potenciálja nagyobb az O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O párénál. Ha a  $\Delta G^\circ > 0$ , a rendszer *fotoszintetikus*, a redukció termodinamikailag nem kedvezményezett. A fémion standard redukciós potenciálja kisebb az O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O párénál. Az ilyen folyamat is fotokatalitikussá tehető, ha megfelelő elektron donor adunk a rendszerhez.

A O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O pár standard redoxipotenciálját befolyásolja a pH, így az hatással van a redukció hatékonyságára is. Az elvégzett kísérletek azt mutatták, hogy a pH növekedésével a redukció sebessége is nőtt.

A szennyvizekben előforduló nátrium-lauril-szulfát és a cetil-trimetil-ammónium-bromid (mint anion- és kationaktív detergens) potenciális elektron donorokként szolgálhatnak. A ugyancsak redukálószerként használható etanollal együtt vagy anélkül is jelentősen befolyásolják a higany(II) fotokatalitikus leválasztásának hatékonyságát. Az eredmények alapján a felületaktív anyagok töltése erőteljes hatást gyakorol a fotoredoxi folyamatra. A pH változtatása ezekben a rendszerekben is számottevően hat mind a redukciós, mind az oxidációs folyamat sebességére.

### Felületaktív anyagok fotoindukált lebontása Fe(III)-hidroxid alkalmazásával homogén rendszerben

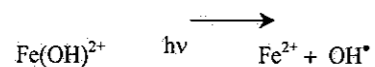
Témavezető:

Dr. Horváth Ottó, egyetemi tanár, VE, TK, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

A szennyvizekben a felületaktív anyagok olyan koncentrációt érhetnek el, mely jelentősen akadályozza az ülepedést és káros hatást gyakorol a természetes vizek élővilágára is. Így mindenképp kívánatos ezeket a vegyületeket nagy hatékonysággal és gyorsan lebontani, lehetőleg környezetbarát eljárás segítségével. Ehhez kínálnak lehetőséget a homogén és heterogén rendszerekben is alkalmazható fotokémiai módszerek.

A vizsgálatok tárgya olyan homogén oldatban használható eljárás volt, mely mind anionos (pl. nátrium-lauril-szulfát (SDS)), mind kationos (pl. cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB)) tenzid lebontására alkalmas.

Erre a célra a környezetbarát anyagnak számító vas(III)-oxo-, hidroxo-vegyületek bizonyultak megfelelőnek. A  $Fe^{3+}$  ionok vízben a pH-tól függően hidrolizálnak, s egy- vagy többmagvú hidroxo-komplexek, ill. – nagyobb koncentrációk esetén – koloid oxidok/hidroxidok képződnek. Fotokémiai aktivitását tekintve a  $Fe(OH)^{2+}$  forma a legjelentősebb, vizes oldatának besugárzásakor ( $\lambda_{ir} > 300$  nm) az alábbi fotoindukált reakció játszódik le nagy hozammal:



Az elsődleges fotokémiai lépésben képződő oxidatív hidroxilgyök a legtöbb szerves molekulát – így a felületaktív anyagokat is – elbontja. E folyamat hatékonysága – mind az SDS, mind a CTAB eltávolítása esetén – erősen pH-függőnek bizonyult. Ha a rendszer hidrogén-peroxidot is tartalmaz, foto-Fenton reakció valósítható meg, melynek során az elsődleges lépésben keletkező  $Fe^{3+}$  ionok katalizálják a  $H_2O_2$  hidroxilgyököt eredményező bomlását. Így jelentősen növelhető a lebontás hatékonysága.

Mivel a vizsgált rendszerben a hidroxilgyök UV és látható fény hatására is keletkezik, az eljárás a napenergia hasznosítását is lehetővé teszi.

### Az Etilén-oxid környezeti veszélyeinek becslése QSPR módszerekkel

Témavezető:

Dr. Bencze Lajos, egyetemi tanár, VE, MK, Szerves Kémia tanszék

1998-ban, a sajtóban heves vitát kiváltó hírek keltek szárnyra egri kórház gyermekosztályán történt nagyszámú rákos megbetegedés nyomán. A több kórházi dolgozó életét követelő eseménysorozat hátterében számos, akkor még felderítetlen hiba állt. Az ügyben sértettek az alkalmazott fertőtlenítőszer helytelen, gondatlan alkalmazására gyanakodtak. Munkám célkitűzése az volt, hogy találjak egy jól használható kémiai informatikai rendszert, mellyel vizsgálhatók, esetleg megelőzhetők a hasonló esetek. Így találtam a QSAR / QSPR (Quantitative Structure Activity/Property Relationship) tanulmányokon alapuló Pallas for Windows szoftvercsaládra.

A MetabolExpert 10.0 programmal négy lépcsős lebomlási fát generáltam. Az etilén-oxid és 24 metabolitja ezután toxikológiai vizsgálatnak lett alávétve. Az etilén-oxid a hét toxikussági kategóriából négyben – rákkeltő, mutagén, membránirritáló és magzatkárosító – erősen toxikusnak bizonyult. A számított eredményeket az irodalomban fellelhető kísérleti adatokkal is alátámasztottam, valamint az ott talált új adatokkal – érzékenyítő és neurotoxikus hatások – bővítettem a program adatbázisát. A második lépcsőben keletkező, mennyiségileg legnagyobb metabolit az etilén-glikol toxikussága az etilén-oxidéval összevetve alacsony és gyorsan tovább metabolizálódik. A további metabolitok lényegesen veszélytelenebbek a környezetre nézve. Bár epidemiológiai tanulmányok eddig nem említik, a teratogén hatás fő okozója az etilén-oxid.

Kellőképpen friss adatbázissal a MetabolExpert és a HazardExpert megbízható, gyors becslés elvégzésére alkalmas bármilyen vegyület környezetre gyakorolt veszélyeinek megállapításánál. Kemikáliák ipari alkalmazásait jelentős veszélyforrásként tarthatjuk számon, ezért azok veszélyeit már a kezdetekkor meg kell becsülni. Ezen becslések elengedhetetlenek új technológiák bevezetése előtt, illetve technológiai módosításokat megelőzően.

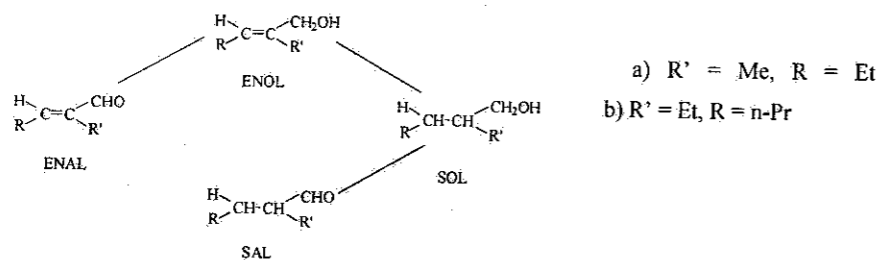
### $\alpha$ , $\beta$ -Telítetlen aldehidek homogénkatalitikus aszimmetrikus hidrogénezése

Témavezető:

Dr. Bakos József, egyetemi tanár, VE, MK, Szerves Kémia tanszék

A PVC a világon az egyik legszélesebb körben használt műanyag. Felhasználási területétől függően különböző mennyiségű lágyítószeret tartalmaz. A dioktil-ftalát {di-(2-etil-hexil)-ftalát} mennyisége elérheti a 40%-ot is, mely a műanyagból kioldódhat, és így megjelenhet környezetünkben (pl.:élelmiszerekben). Biológiai lebomlása során keletkező egyes metabolitjai, így például 2-etil-hexánsav terratogén aktivitást mutat. Biológiai vizsgálatok kimutatták, hogy a terratogén hatásért az R enantiomer a felelős, míg antipódja nem mutat ilyen jellegű aktivitást. Környezetvédelmi szempontból tehát kívánatos lenne az enantiomerikusan tiszta 2-etil-hexanol felhasználása a dioktil-ftalát előállítására.

Az optikailag tiszta alkohol előállítására ródiium-tartalmú katalizátorrendszereket vizsgáltunk. A királis információ átvitelére különböző sztérikus és elektronikus tulajdonságú ligandumokat alkalmaztunk. Megállapítottuk, hogy a legnagyobb enantioszelektivitás a hatos kelátgyűrű képzésére alkalmas BDPP-vel érhető el. Vizsgáltuk a konverziót és a sztereoselektivitást különböző katalizátor ligandumok alkalmazásával, és megállapítottuk, hogy a legjobb eredmények a BDPP-vel ((2S,4S)-2,4-bisz(difenil-foszfino)-pentán) érhetők el.



Vizsáltuk az oldószer polaritásának a hatását. A poláris protikus metanol bizonyult a legalkalmasabbnak. A  $\text{H}_2$  nyomás és a hőmérséklet növelésével nőtt a katalizátor aktivitása, a hőmérséklet növelésével azonban csökkent az enantioszelektivitás. 2-Etil-hexenollal is végeztünk vizsgálatokat annak megválaszolására, hogy a kettős-kötés, vagy a formilcsoport hidrogéneződik-e először. Eredményeink arra utalnak, hogy a redukció az ENOL intermedieren keresztül játszódik le, vagyis az indukciót meghatározó lépés az ENOL hidrogénezése.

## Koordinációs kémia

### Heterobidentát ligandumok szintézise és alkalmazása aszimmetrikus reakciókban

Témavezetők:

Dr. Bakos József, egyetemi tanár, VE, MK, Szerves Kémia Tanszék  
Hegedüs Csaba, VE, MK, Szerves Kémia Tanszék

Prokirális vegyületekből királis segédanyag segítségével optikailag aktív vegyületeket állíthatunk elő. Ha a katalizátor módosító ligandumaként optikailag aktív foszfit alkalmazunk, akkor a királis információ átvihető a szubsztrátumra. Az aszimmetrikus szintézis katalitikus kivitelezésének az az előnye, hogy csekély mennyiségű melléktermék képződése kíséri. A katalizátorok jó kemo-, regio-, enantioszelektivitásának a jelentősége gazdaságossági és környezetvédelmi szempontból is igen nagy.

Az irodalmi adatok alapján megállapítható, hogy a legnagyobb enantioszelektivitás foszfin-foszfit ligandummal módosított ródium-tartalmú katalizátorokkal érhető el, az amino-(foszfin-oxid) rendszer pedig jó regioszelektivitást eredményez. Az új királis heterobidentát ligandumok előállítására általunk kidolgozott szintézisút az optikailag tiszta (2S,4S)-pentán-2,4-diolból készült ciklikus szulfát nukleofil gyűrűnyitási reakcióján alapul. A gyűrűnyitás után kapott 1-metil-3-(difenil-foszfino)-butil-hidrogén-szulfát lítiumsó savas hidrolízisével kapjuk a hidroxifoszfit és ennek oxidációjával a hidroxifoszfin-oxid származékot. Ezen intermedier termékek és a 2-klór-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán reakciójával állítottuk elő a foszfin-foszfit és (foszfin-oxid)-foszfit vegyületeket. Az új vegyületek szerkezetét  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroszkópiás vizsgálatok adatai alapján igazoltam.



12

A munkám során a foszfin-foszfit (1) és a (foszfin-oxid)-foszfit (2) ligandumok komplexképző tulajdonságait, illetve a Rh- és Pt-komplexeik katalitikus tulajdonságait vizsgáltam.

### Grignard-vegyületek képződésének vizsgálata fél-empirikus kvantumkémiai módszerekkel: Mg felületi modellek

Témavezető:

Dr. Szilágyi Róbert K., postdoctoral fellow, Stanford University, Stanford, CA, USA

A Grignard-vegyületek képződési mechanizmusa – széleskörű alkalmazásuk ellenére – a mai napig tisztázatlan. Munkám célja, hogy a kémiai informatika eszközeivel megkísérleljem a laboratóriumban megfigyelt jelenségek értelmezését és a további kísérletekhez hasznos információval járuljak hozzá.

Korábbi TDK munkám során szisztematikus, fél-empirikus kvantumkémiai számításokkal tanulmányoztam a különböző éter típusú oldószer koordinációját. A szolvatációs energia értékek és a kísérleti képződési hozamok között tendenciát állapítottam meg. Ez alapján megfogalmaztam a Grignard-képződés szempontjából kedvező és kedvezőtlen oldószerhatást. Kedvezőtlen hatás esetén a Mg felület szolvatációs energiája nagyobb, mint a Grignard-vegyületé, kedvező esetben a termék szolvatációs energiája nagyobb, a képződés termodinamikai hajtóereje elősegíti a Grignard-vegyület képződését. Ezekben a kísérletekben az oldószerket és a termékeket egyszerűsítés nélkül vettem figyelembe, míg a Mg felületet egyetlen Mg atommal modelleztem.

Jelenlegi dolgozatomban ezen egyszerűsítés hatását vizsgáltam az oldószer komplex szerkezetére és a szolvatációs energiákra való tekintettel. Első lépésként továbbra is egyetlen Mg atomot használtam, de a korábbi szinglet  $[\text{Ne}]s^2p^0$  elektronkonfiguráció helyett a triplet  $s^1p^1$  állapotot vettem figyelembe, mely jobban közelíti a Mg szilárdfázisban felvett elektronszerkezetét. Megvizsgáltam a triplet állapotú Mg szolvatált komplexeit és megállapítottam, hogy a kísérleti eredményekkel kevésbé korrelál, mint szinglet állapotban.

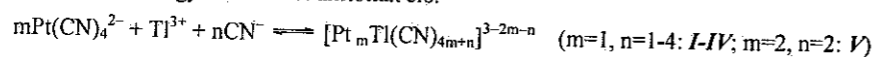
A triplet komplexek molekulapályáinak betöltöttségét az NPA (Natural Population Analysis) módszerrel elemeztem. Az eredmények módszerfüggőségét ab initio és DFT számításokkal is ellenőriztem. Ezután megkezdtem több Mg atomból álló klaszterek (Mg-kristály részletek) és az oldószer koordinációjának vizsgálatát a képződési reakció kiindulási lépésének részletesebb leírása érdekében. Vizsgálataim során érdekes megfigyeléseket tehettem, a szénatomok és a Mg atom közeli koordinációját, ill. a komplexekről alkil-gyökök leszakadását, ami nagyon gazdag és érdekes kémiára mutat előre.

### Kettős só vagy fém-fém kötés? Síknégyszetes átmenetifém-cianidok kölcsönhatása Hg(II)-cianiddal

Témavezető:

Dr. Tóth Imre e. docens, Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Néhány évvel ezelőtt  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$  és  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{CN})_x^{(3-x)-}$  komplexek reakciójával egy új, fém-fém kötést tartalmazó vegyületcsaládot állítottak elő.



A reverzibilis egyensúlyi reakcióban képződő, szobahőmérsékleten és sötétben szokatlanul stabilis Pt-Tl kötés "csupasza", nincs hídligandum a fémcentrumok között, és olyan  $\sigma$ -kötésként értelmezhető, ami a  $d^8$  Pt(II)-ion ( $d_{z^2}$ )- és a ( $d^{10}$ ) $s^0$  Tl(III)-ion s-pályáinak átfedésével jön létre [Inorg. Chem., 37, 2910-2919 (1998)].

A szerkezeti és kémiai tulajdonságok értelmezésére módszeres vizsgálatok kezdődtek. A Tl-centrumhoz kötött cianid(ok) lecserélése sikerült, a Pt ill. a Tl fémcentrumok helyettesítése más  $d^8$  ill. ( $d^{10}$ ) $s^0$  ionnal ezidáig még nem.

Azt eldöntendő, hogy képződik-e fém-fém kötés a Tl(III)-ionnal izoelektronos Hg(II)-ionnal is, munkám során a  $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$  (ahol  $\text{M}=\text{Ni}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$ ) és  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  közötti kölcsönhatásokat vizsgáltam oldatban és szilárd fázisban.

**Eredmények.** Oldatfázisban végzett UV-látható,  $^{195}\text{Pt}$ - és  $^{13}\text{C}$ -NMR mérések széles koncentráció-tartományban ( $c_M=0,0001-1$  M) nem mutattak kölcsönhatást. Strömholm leírása alapján [Z. anorg. Chem., 108, 111 (1919)] megismételtük a  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{-Hg}(\text{CN})_2$  "elegykristály" előállítását. A kristályos anyag a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  összetételűnek bizonyult, de a felületén kis mennyiségben megtalálható volt a  $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6$  adduktum is. Ha a kristályosítást megelőzően az 1:1 molarányú oldatot egy éjszakán át 80 °C-on tartottuk, az anyag teljes tömegében az adduktum összetételét mutatta. Hasonló módszerrel  $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6$  kristályokat is előállítottunk.

Felvettük a szilárd anyagok Raman spektrumát. Mindkét adduktumban eltűnt a  $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ -ben mérhető, a gyenge M-M kötéshez rendelhető sáv (179 ill. 172  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pt}$ ), miközben egy-egy új rezgési sáv jelent meg (136 ill. 140  $\text{cm}^{-1}$ ). Ezek a sávok Hg-M kötésre utalhatnak. Röntgendiffrakciós adatgyűjtés is történt, a kiértékelés folyamatban van. Remélhető, hogy a háromdimenziós szerkezet egyértelműen tisztázza a fém-fém kötés meglétét vagy hiányát.

### Aszparaginsavat és lizint tartalmazó peptidek átmenetifém-komplexei

Témavezető:

Dr. Várnagy Katalin, egyetemi docens, DE-TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Diákköri munkám során olyan ligandumok komplexképzési tulajdonságait vizsgáltam, melyekben a lizin  $\epsilon$ -aminocsoportja vesz részt a peptidkötés kialakításában.

Vizsgálataink célja az volt, hogy az Asp- $\epsilon$ -Lys és a Gly-Lys(Gly)rész(II)-, nikkel(II)- és cink(II)-ionokkal való komplexképzését tisztázzuk. A méréseinkhez pH-potenciometriát, UV-VIS spektrofotometriát, valamint ESR-spektroszkópiát használtunk.

A Cu(II)-Gly-Lys(Gly) rendszerben a titrálás kezdeti szakaszában képződő komplexekben a tripeptidekhez hasonlóan ( $\text{NH}_2, \text{CO}$ ) koordináció alakul ki. A pH emelésével végbemegy az amid-nitrogén deprotonálódása, a rendszer fő komponense a  $[\text{CuLH}_{-1}]$  részecske. Ilyen sztöchiometriával két izomer komplexszerkezet adható meg. Az 1. izomerben a lizin  $\alpha$ -, a 2. izomerben az  $\epsilon$ -pozíciójában levő deprotonált amidcsoport koordinálódik a Cu(II)-ionhoz. Az előbbi esetben ( $\text{NH}_2, \text{N}^-, \text{COO}^-$ )( $\text{NH}_2, \text{CO}$ ), az utóbbiban ( $\text{NH}_2, \text{N}^-$ )( $\text{NH}_2, \text{CO}$ ) koordinációval alakul ki torzult szerkezetű makrokelát. A két izomer egymással egyensúlyban van, relatív koncentrációjuk 1:1, gyakorlatilag állandó.

A Gly-Lys(Gly) Ni(II)- és Zn(II)-ionokkal savas tartományban ( $\text{NH}_2, \text{CO}$ ) koordinációt tartalmazó  $[\text{MLH}]^{2+}$  komplexet képez. A pH emelésével kialakuló  $[\text{ML}]^+$  komplexekben a ligandum mindkét vége amino- és karbonilcsoportokkal kötődik a fémionhoz. Ni(II)-ionokkal is végbemegy az amid-N deprotonálódása, kimutattuk a  $[\text{NiLH}_{-1}]$  komplex jelenlétét, amelynek hasonlóan a  $[\text{CuLH}_{-1}]$  komplexhez két izomerje lehetséges.

Az Asp- $\epsilon$ -Lys az egyszerű dipeptidektől eltérően dimer szerkezeteket képez. A  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$  komplexben mindkét fémion körül egy-egy öt-, illetve hattagú kelátgyűrű alakul ki  $2(\text{NH}_2, \text{COO}^-)$  koordinációval. Ez a koordináció akadályozza, de nem gátolja meg az amid-nitrogén deprotonálódását nagyobb pH-n, így kialakul a  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}]^{2-}$  összetételű komplex. A Ni(II)- és Zn(II)-Asp- $\epsilon$ -Lys rendszerben is lehetőség van a dimer szerkezetek kialakulására. A ligandum két végének ( $\text{NH}_2, \text{COO}^-$ ) koordinációja stabilizálja a kialakuló  $[\text{M}_2\text{L}_2]$  komplexeket, s nemcsak a Zn(II)-, hanem a Ni(II)-ionok esetén is megakadályozza az amid-N deprotonálódását.



### Fémion indukált amid-NH deprotonálódás a 2-merkaptopropionil-glicin VO(IV) komplexében

Témavezető:

Dr. Buglyó Péter, adjunktus, DE TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A vanádium biológiai szerepének mélyebb megértéséhez alapvető fontosságú annak tisztázása, hogy a fémion milyen kölcsönhatásra képes a szervezetben található ligandumokkal.

A peptidok fontos fémion megkötők. Ismert, hogy széles pH-tartományban erős kölcsönhatás köztük akkor jöhet létre, ha a peptid NH-(k) deprotonálódásával csatolt kelát(ok) alakul(nak) ki. Ezt azonban megfelelő, ún. horgony donor koordinálódása kell, hogy megelőzze.

Munkánk célja annak megvizsgálása volt, hogy a tiolát lehet-e ilyen alkalmas horgony-csoport, így a 2-merkaptopropionil-glicint (MPG) vontuk be a vizsgálatainkba. A  $VO^{2+}$ -ion hidrolízisének további visszaszorítására olyan vegyes rendszereket is tanulmányoztunk, ahol kelátképző molekulák foglalták el a fémion még szabad két koordinációs helyét.

Így pH-potenciometriásan meghatároztuk a VO(IV)-MPG törzs-, valamint a B ligandum-ként oxalátot, 1,10-fenantrolint illetve tironat tartalmazó rendszerekben képződő komplexek stabilitási szorzat értékeit és spektrális adatok alapján javaslatot tettünk a részecskék szerkezetére.

Azt találtuk, hogy az MPG hatékonyan köti a fémiont, mintegy nyolcszoros ligandum felesleg már megakadályozta a  $VO^{2+}$ -ion hidrolízisét. A spektrális adatokkal összhangban, savas pH-n a ligandum  $[COO^-, C=O]$  kötőmódú VOA<sub>H</sub>, majd  $[COO^-, C=O, S^-]$  kötőmódú VOA komplexet képez. Az MPG peptid NH-jának deprotonálódásával és koordinálódásával jön létre a VOA<sub>H</sub>, már a pH 4-5 tartományban. A minták pH-jának emelésével átfedő folyamatokban egy vegyes hidroxokomplex, a VOA<sub>H</sub>-<sub>2</sub> és egy második ligandum kötődésével a VOA<sub>2</sub>H<sub>1</sub> képződik. Erősen lúgos pH-n a fémion  $[(VO)_2(OH)_3]^-$ , majd a  $[VO(OH)_3]^-$  formájában van jelen.

Az oxalátot tartalmazó terner rendszerben nem tudtuk vegyes komplex képződését kimutatni. Az 1,10-fenantrolint illetve a tironat tartalmazó vegyes rendszerekben a pH 7-8 illetve a pH ~ 9 tartományban főleg a VOABH<sub>1</sub> összetételű vegyes komplexek dominálnak.

A  $\sigma$  donor és  $\pi$  akceptor tulajdonságú 1,10-fenantrolin a központi fémion elektron-sűrűségének lecsökkentésével elősegítette az MPG tridentát kötődését a peptid NH-deprotonálódásával, ugyanakkor az aromás, fenolát O-t tartalmazó tironnal ennek az ellenkezőjét tapasztaltuk.

### <sup>90</sup>Y tartalmú radiogyógyszerek előállítása és vizsgálata

Témavezető:

Dr. Környei József, docens, DE TTK, Izotópalkalmazási tanszék

Az elmúlt néhány évtizedben a radioaktív izotópok orvosi-biológiai alkalmazása egyre nagyobb teret nyert. Ezen belül is kiemelkedő jelentőségűvé vált a radionuklid terápia. A terápiás radionuklidok közül az egyik legnagyobb jelentőségű a  $\beta$ -sugárzó <sup>90</sup>Y. Legfontosabb alkalmazási területei: csontáttétek fájdalomcsökkentő (palliatív) terápiája, ízületi gyulladások kezelése (radiosynovectomy), és kutatási célokra is használják biomolekulák antitestek, és antitest jelzésére.

A <sup>90</sup>Y előállítható reaktorban, (n,  $\gamma$ ) reakcióval, azonban az így előállított <sup>90</sup>Y jelentős mennyiségű inaktív <sup>89</sup>Y-ot tartalmaz hordozóként, ami nem teszi lehetővé a korlátozott számú itrium kötőhellyel rendelkező biomolekulák jelzését. Hordozómentes <sup>90</sup>Y állítható elő az anyaeleméből, az uránhasadvány <sup>90</sup>Sr-ből izotópgenerátorban.

Munkám első részében a <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y izotópgenerátorral kapcsolatos modellkísérleteket végeztem. Megállapítottam, hogy az  $\alpha$ -hidroxizovajsav eluens használata mellett a két izotóp elválasztása lehetséges nyomás alkalmazása nélkül is, az ún. kombinált oszlopon. Az elválasztás végrehajtható szervspecifikus vegyületek segítségével is (EDTMP, Fitát). Így lehetőség nyílik az elválasztás és jelzés egy lépésben történő végrehajtására.

Munkám második részében a <sup>90</sup>Y radionukliddal részben ismert, részben a radiogyógyszerkutatás tárgyát képező molekulákat jeleztem.

A csontaffin foszfonátok <sup>90</sup>Y radionukliddal jelzett formában potenciális terápiás anyagok csontáttétek fájdalomcsökkentő kezelésére. Megállapítottam, hogy a <sup>90</sup>Y-MDP-nél lényegesen stabilabb a hidroxil-csoportot tartalmazó <sup>90</sup>Y-HEDP molekula. Ugyanígy a kutatási fázisban lévő, karboxil-csoportot tartalmazó CARPA vegyület is jelezhető 88-93 %-os hatásfokkal <sup>90</sup>Y radionukliddal. Ugyanakkor a nagyobb molekulásúlyú, karboxil-csoportot tartalmazó aminosz(metilén-foszfonátok) közül csak a GABA származék mutatott hajlandóságot a jelzésre, alacsony - 12-38 %-os - hatásfokkal. A hat foszfát csoportot tartalmazó inozitol-hexafoszfát (Fitát) azonban 99 %-os jelzési hatásfokkal képezett komplexet a <sup>90</sup>Y radionukliddal.

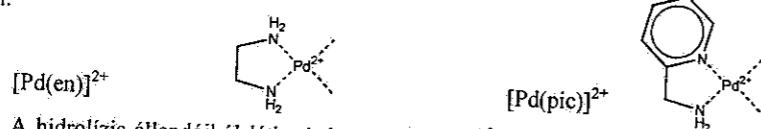
Vizsgáltam továbbá a kéntartalmú DMSA és EC <sup>90</sup>Y-mal való jelezhetőségét. Megállapítottam, hogy amíg a <sup>99m</sup>Tc radionukliddal az EC képez stabilis komplexet, addig <sup>90</sup>Y-mal az EC gyakorlatilag nem, a DMSA viszont 99%-ban jelezhető.

### Két szabad koordinációs helyet tartalmazó Pd(II)-komplexek kölcsönhatása N-donor ligandumokkal

Témavezető: Dr. Sóvágó Imre tanszékvezető egyetemi tanár, DE TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A daganatos megbetegedések kezelésére használatos Pt(II)-komplexek vizsgálata azok inertsége miatt nehézkes. Ezért modellezéséhez a kevésbé inert Pd(II)-ionokat használjuk. Ezek a fémek elsősorban a nitrogén- és kéndonor vegyületekkel képeznek stabilis vegyületeket.

Előzetes vizsgálatok azt mutatták, hogy a Pd(II)-ion környezetében lévő egyéb donortatomok jelentősen befolyásolják a keletkező komplex stabilitását. Vizsgálataink ezért két vegyület a  $[Pd(en)]^{2+}$  és  $[Pd(pic)]^{2+}$  hidrolízisének és komplexképző sajátosságainak tanulmányozására terjedtek ki.



A hidrolízis állandóiból látható, hogy a  $[Pd(pic)]^{2+}$  könnyebben hidrolizál.  $[Pd(en)]^{2+}$ -komplex esetén teljes a dimerképződés, a  $[Pd(pic)]^{2+}$ -OH<sup>-</sup> rendszerben monomer-dimer egyensúly létezik.

Ezután N-donor nukleobázisok (1-metil-timin MeTH, 1-metil-uracil MeUH, Uridin) komplexképzését vizsgáltuk. A méréseket pH-potenciometrián végeztük. Mind a három rendszer mérhető volt a teljes pH-tartományban. Az adatok alapján az figyelhető meg, hogy  $[Pd(en)]^{2+}$  és  $[Pd(pic)]^{2+}$  esetén is hasonló összetételű komplexek keletkeznek. A  $[Pd(pic)]^{2+}$  komplexei azonban valamivel stabilisabbak.

A méréseket N-donor aminosavak ( N-acetil-lizin AcLys, α-alanin, β-alanin ) vizsgálatával folytattuk. Az AcLys pH-potenciometrián nem mérhető, mert a komplex kialakulását a hidrolízis megelőzi. Az aminosóport pK-ja nagy és nincs más donoresóport kelátképző helyzetben, ami a komplex stabilitását növelné. α-Alanin esetén azonban már igen savas közegben (pH~2) közel 100%-os a komplexképződés. Ezt a kialakuló stabilis öttagú kelát teszi lehetővé. β-Alaninnal a komplexképződés kisebb mértékű és jóval lassabb folyamat, pH-potenciometrián nem mérhető, így egyik esetben sem tudunk stabilitási állandót meghatározni.

### Hidroxámsavak és származékaik palládium(II)ionnal alkotott komplexei

Témavezetők:

Dr. Sóvágó Imre, tanszékvezető egyetemi tanár, DE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Dr. Farkas Etelka, egyetemi tanár, DE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Munkám során hidroxámsavak és származékaik - acetohidroxámsav, benzohidroxámsav, N-metil-acetohidroxámsav, N-fenil-acetohidroxámsav és glicinhidroxámsav - palládium(II)iont tartalmazó rendszereinek egyensúlyi viszonyait vizsgáltam. A hidroxámsavakat eddig még csak O-t kedvelő fémionokkal tanulmányozták, Pd(II)ion felhasználásával célunk ezen savak soft fémionokkal való kölcsönhatásának felderítése is. Emellett a vizsgált Pd(II)komplexekkel a rákellenes gyógyászatban eredményesen alkalmazott ciszplatint is modellezhetjük.

$[PdCl_4]^{2-}$  mellett olyan Pd(II)komplexekkel végeztem méréseket, melyekben erősen koordinálódó ligandummal - etilén-diamin és pikolilamin - lefoglaltuk a Pd(II)ion két koordinációs helyét és még két hely szabadon maradt.

A kapott eredményekből az derült ki, hogy a Pd(II)ion rendkívül stabilis komplexeket képez a legegyszerűbb aminosavakkal, a glicinhidroxámsavval (N,N) koordináció révén. A bruttó stabilitási állandó pH-metrián nem is határozható meg. Hidroxámsavakkal (O,O) koordináció valósul meg és a komplexek stabilitása a glicinhidroxámsavhoz képest kisebb, pH-metrián meghatározható. N-szubsztituált hidroxámsavakkal csak MA komplexek (  $M=[Pd(en)]^{2+}$  vagy  $[Pd(pic)]^{2+}$ , A= teljesen deprotonálódott ligandum ) alakulnak ki. Acetohidroxámsav esetén azonban a Pd(II)ion már savas közegben indukálni képes a hidroxamát -NH csoport deprotonálódását és kétmagvú komplexek -  $M_2AH_1$  és  $M_2AH_2$  - jönnek létre. A kétmagvú komplexek képződését <sup>1</sup>H-NMR vizsgálatokkal igazoltuk.

A  $[Pd(pic)]^{2+}$ -hidroxámsav rendszerben kialakult komplexek stabilisabbak, mint a  $[Pd(en)]^{2+}$ -hidroxámsav rendszerben létrejöttek. E jelenség oka a Pd(II)ion és a soft aromás N-ek közti dπ-pπ kölcsönhatás, melynek hatására a Pd(II)ionon lecsökkenő elektronsűrűség kedvez az O-donorok koordinálódásának.

$[Pd(pic)]^{2+}$ -hidroxámsav kölcsönhatás lejátszódásakor, a pikolilamin nemszimmetrikus volta miatt geometriai izomerek képződnek.

### A Pd(QS)<sub>2</sub> hidrogénezési mechanizmusa

Témavezetők:

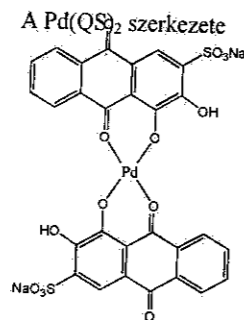
Dr. Joó Ferenc, egyetemi tanár, tanszékvezető, DE, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

A Pd(QS)<sub>2</sub>-t (QS = quinone sulfonate, alizarinvörös Na-sója) régóta használják, mint homogénkatalitikus hidrogénező katalizátort. Nagy előnye, hogy enyhe reakciókörülmények mellett is gyorsan hidrogénez, ezért biológiai membránok (szelektív) hidrogénezésére is használják.

A Pd(QS)<sub>2</sub> hidrogénezése során többféle átmeneti termék képződik. Ezeket már korábban is vizsgálták, az egyes formák tulajdonságait megfigyelték. Korábban már leírtak egy átalakulási sémát, mely az egyes formák átalakulásait mutatták különböző gázok (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) hatására.

Spektrofotometriás mérésorozattal sikerült bebizonyítani, hogy a régebbi átalakulási séma nem helyes. Az egyes formák tulajdonságait is vizsgáltam. Az átmeneti formák szerkezetét nehéz meghatározni, nem azért, mert azok túlságosan gyorsan átalakulnak, hanem mert vízben nem oldódik eléggé ahhoz, hogy különféle szerkezetvizsgáló módszerekkel vizsgálni lehessen. Ezért kémiai módosítást kellett a ligandumon végrehajtani. A már egyszer szulfonált alizarint még egyszer szulfonáltam. Általános tapasztalat a ligandumok szulfonálásával kapcsolatban, hogy egy újabb szulfonsav csoport bevitelével az oldékonyságot legalább 1 nagyságrenddel megnöveli. Az így kapott termék(ek) vízben már sokkal jobban oldódtak, de az egyes termékek elválasztása újabb probléma.

Összességében sikerült felderíteni a pontos átalakulási mechanizmust, egyes átmeneti formákat illetően bizonyos szerkezeti sajátosságokat is megállapítottam.



### Foszfányszármazékok donor-akceptor tulajdonságának vizsgálata L<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> típusú vegyületekben UV fotoelektron- és elektrontranszmissziós spektroszkópiával

Témavezetők:

Szepes László tanszékvezető egyetemi tanár, ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Tarcsay György PhD hallgató, ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

A fémorganikus katalizátorok reakciómechanizmusainak megértése és új katalizátorok tervezése nem képzelhető el elektron- és térszerkezetük feltérképezése nélkül. A katalitikus aktivitást mutató komplexek szerkezete azonban igen gyakran bonyolult, a sokféle ligandum együttes hatása (azaz a katalitikus aktivitás) nehezen bontható fel az egyes ligandumok összegződő, de egyedi hozzájárulására. Azért szükséges hasonló szerkezetű, ugyanakkor egységesebb vegyületek vizsgálata, hogy a különböző típusú ligandumok szerepét és tulajdonságait tanulmányozhassuk.

Munkánkban molibdén-hexakarbonilból foszfányszármazékokkal előállított triszubsztituált komplexek elektronszerkezetét, valamint a ligandum elektronküldő és -fogadó képességét elemezzük. Az UV fotoelektron-spektroszkópiára és az elektrontranszmissziós spektroszkópiára mint szerkezetvizsgáló módszerekre azért esett a választásunk, mert ezek segítségével közvetlenül nyerhetünk adatokat a vizsgált komplexek elektronszerkezetére és a kiindulási ligandum elektrondonor és -akceptor tulajdonságára nézve.

Számszerű eredményeink a várakozásokkal összhangban azt tükrözik, hogy a PMe<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub> sorban csökken a ligandum elektrondonor, és nő az elektronakceptor képessége. Ezen túlmenően a fotoelektron-spektrumok kiértékelése során felvetődött az oktaéderez térszerkezetű komplexek térizomériájának kérdése is, és egy esetben az irodalmi előrejelzésekkel nem egyező következtetésre jutottunk a vizsgált vegyület térszerkezetét illetően.

**Szubsztituens-hatás tanulmányozása Mo(VI)-monohidroxámsav rendszerekben**

Témavezető:

Dr. Farkas Etelka, egyetemi tanár, DE TTK, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

A hidroxámsavak biológiai szerepe kiemelkedő, a természetben előforduló sziderofórok egyik fő csoportja. Erős komplexképző hajlamuk számos fémionnal megmutatkozik. A hidroxámsavak egy adott fémionhoz mindig két oxigénen keresztül koordinálnak, így öttagú kelát alakul ki, nitrogénen keresztüli koordináció nem ismert.

Közelmúltbéli feltételezés szerint a nitrogén-fixáló baktériumokban nem csupán a Fe(III) de a Mo(VI) szállítása is sziderofórokkal történhet. Ezért indult el a tanszéken a Mo(VI)-monohidroxámsav kölcsönhatás oldategyensúlyi vizsgálata. Irodalmi előzmény e rendszerekre nem volt. Diákköri munkám során a hidroxámsavcsoport szénhez illetve nitrogénhez kapcsolódó szubsztituenseinek hatását vizsgáltam, a Mo(VI)-tal képződő komplex összetételére, stabilitására.

Az általam vizsgált monohidroxámsavak három csoportba sorolhatók: (1).  $R_C$ -n szubsztituált, propanohidroxámsav(Pha), hexanohidroxámsav(Hha), nonanohidroxámsav(Nha), benzohidroxámsav(Bha). (2).  $R_N$ -n szubsztituált, N-metil-acetohidroxámsav(N-Me), N-fenil-acetohidroxámsav(N-Ph). (3). Amikor a hidroxámsavcsoport egy aromás gyűrűben foglalt, pl.: 2-hidroxi-piridin-N-oxid(PYRha).

A stabilitási állandók meghatározása valamennyi esetben pH-metrián történt. A ligandumok protonálódási állandóiban jól tükröződik a szubsztituensek elektronküldő vagy elektronszívó jellege, amit módosít a szubsztituens kapcsolódási helye. Az adatokból megállapítható, hogy  $R_C$  pozícióban az alifás szénlánc szénatom számának növekedésével a növekvő elektronküldő jelleggel kissé nő az  $[MoO_2A_2]$  komplex stabilitása. Aha és Bha komplexeire valamint N-Me és N-Ph komplexeire vonatkozó logK értékeket páronként összevetve megállapítható, hogy aromás szubsztituens tartalmazó származékokkal stabilisabb komplexek képződnek. Tehát a kelát képződésének kedvez, ha  $\alpha$  helyzetben konjugált rendszer van, ami kedvezőbb elektroneloszlást biztosít. A legnagyobb stabilitásnövekedés a PYRha-val tapasztalható.

**A Gd(EOB-DTPA)<sup>2-</sup> komplex és a Cu<sup>2+</sup>- és Zn<sup>2+</sup>-ionok közötti kicserélődési reakciók egyensúlya és kinetikája**

Témavezető:

Dr. Brücher Ernő, egyetemi tanár, DE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Tanulmányoztuk a máj-specifikus MRI kontrasztanyagként rövidesen bevezetésre kerülő Gd(EOB-DTPA)<sup>2-</sup>-komplex és a Cu<sup>2+</sup>- és Zn<sup>2+</sup>-ionok közötti kicserélődési reakciók egyensúlyát és kinetikáját. Az egyensúlyi reakciók leírásához megállapítottuk a Cu<sup>2+</sup>-EOB-DTPA és Zn<sup>2+</sup>-EOB-DTPA rendszerben képződő komplexek összetételét (ML, MHL, MH<sub>2</sub>L és M<sub>2</sub>L) és stabilitási állandóit. A komplexek stabilitási állandóját az M<sup>2+</sup>-EOB-DTPA-HEDTA rendszerekben végzett pH-potenciometriás titrálással, az EOB-DTPA és a HEDTA ligandumok közötti kompetíciós reakciók vizsgálatával határoztuk meg (M<sup>2+</sup> = Cu<sup>2+</sup> vagy Zn<sup>2+</sup>). Egy egyszerű plazmamoddellrel végzett számítások szerint a Zn<sup>2+</sup>-ionok a szervezetbe vitt Gd(EOB-DTPA)-komplexből a Gd<sup>3+</sup> kis mennyiségét, közelítőleg 2%-át elvben kiszoríthatnák, ha az egyensúlyi helyzet kialakulna. Az egyensúly a kontrasztanyag viszonylag gyors kiürülése miatt nem alakul ki, így a szervezetben maradó Gd<sup>3+</sup> mennyisége a kicserélődési reakciók sebességétől függ.

A Gd(EOB-DTPA)<sup>2-</sup> és a Zn<sup>2+</sup> illetve Cu<sup>2+</sup> közötti kicserélődési reakciók sebessége pH > 4,9 esetében független a H<sup>+</sup>-ion koncentrációtól és arányos a Zn<sup>2+</sup>-illetve Cu<sup>2+</sup>-koncentrációval. A kicserélődés a Zn<sup>2+</sup>- illetve Cu<sup>2+</sup>-ionoknak a Gd(EOB-DTPA)<sup>2-</sup>-komplexeen történő közvetlen támadásával, egy kétmagvú köztitermék képződésével megy végbe. A sebességmeghatározó lépés szempontjából fontos köztitermékben valószínűleg a ligandum egyik glicinát fragmente koordinálódik a támadó Zn<sup>2+</sup>- illetve Cu<sup>2+</sup>-ionhoz. A kicserélődési reakciók sebességét jellemző sebességi állandó a Cu<sup>2+</sup> esetében mintegy 30-szor nagyobb mint a Zn<sup>2+</sup> esetében, jelezve a Cu<sup>2+</sup> nagyobb kinetikai aktivitását. A Gd(EOB-DTPA)<sup>2-</sup> és a Zn<sup>2+</sup> illetve Cu<sup>2+</sup> közötti kicserélődési reakciók sebessége közelítőleg harmada a kontrasztanyagként már használt Gd(DTPA)<sup>2-</sup> hasonló cserereakciói sebességének. Így a Gd(EOB-DTPA)<sup>2-</sup> egyensúlyi és kinetikai sajátosságai alapján biztonságosan használható MRI kontrasztanyagként.

### Makro- és mikropreparatív technikák alkalmazása a laboratóriumi gyakorlatban

Témavezető:

Dr. Csutorás Csaba, főiskolai adjunktus, Eszterházy Károly Főiskola, Kémia Tanszék

A Debreceni Egyetem Szerves Kémia Tanszékén és az Eszterházy Károly Főiskola Kémia Tanszékén már évek óta foglalkoznak a természetes anyagok hatóanyagainak izolálásával. Laboratóriumi gyakorlat keretén belül az egyetemi és főiskolai hallgatók megismerkedhetnek az alapvető izolálási módszerekkel. Ezeket az izolálási módszereket már az alapozó szerves kémiai gyakorlatok során elsajátítják a tanár- és gyógyszerészképzésben részt vevő hallgatók, továbbá az egyetemi és főiskolai hallgatók speciális laboratóriumi gyakorlat keretében bonyolultabb izolálási módszerekkel is találkozhatnak.

Alapanyagként általában a hétköznapi életben használatos, a háztartásokban fellelhető fűszer- és gyógynövényeket (például: bors, fahéj, ánizs, köménymag, szerecsendió), élelmiszereket (például: narancs, citrom) alkalmazunk, melyekből a hatóanyagok kinyerése tudatosítja a hallgatókban, hogy a minket körülvevő természeti környezet elválaszthatatlan a kémiától.

A növényi hatóanyagok kinyerése makro- és mikropreparatív laboratóriumi módszerek ötvözésével történik, ugyanis a természetes anyagok kinyerésére minden esetben valamilyen makroléptékű szerves kémiai technikát (vízgőzdesztilláció, frakcionált desztilláció, szilárd-folyadék és folyadék-folyadék extrakció) alkalmazunk, illetve általános elvként a hatóanyagokat mikropreparatív szerves kémiai technika alkalmazásával alakítjuk tovább.

A már meglévő és működő természetes anyagok kivonásával és átalakításával foglalkozó speciálkollégiumok tananyaga (pl.: a karvon kinyerése köménymagból, a narancsolaj kinyerése és átalakítása karvonná, a fahéjaldehid kivonása fahéjból és átalakítása fahéjsavvá, az anetol kivonása ánizsból és oxidálása ánizssavvá, nikotin kinyerése dohánylevélből, piperin izolálása fekete borsból és hidrolízise, rutin izolálása japánakác virágból, a szerecsendió gliceridjének izolálása és elszappanosítása – amely sorozatosan meghirdetésre kerül a Debreceni Egyetemen és az egeri főiskolán) mellett mi most egy teljesen új kísérletsorozatot ajánlunk, ami egy egész tanulmányi félévet igényel. A folyamat nem más, mint az  $\alpha$ -pinén átalakítása kámforra. A kísérletsorozat metodikailag igen látványos, mert a folyékony halmazállapotú terpentinolajból kristályos kámfor keletkezik.

A természetes anyagokkal kísérletezve az egész munka kézzelfoghatóbbá és nem utolsó sorban kellemesebbé válik. Bár a kísérletsorozat igen időigényes (kb. 6 X 4 óra laboratóriumi gyakorlat), azonban a folyamat során a hallgatók szeme előtt játszódik le a gyakorlatban mindaz, amiről már elméletben tanultak (például: addíció, elimináció, stb.) és ezzel könnyebben elmélyíthető az ismert tananyag (a kísérletsorozathoz segítséget nyújt a dolgozatban található ellenőrző feladatlap). Ezek mellett a kísérletsorozat folyamán a hallgatók gyakorlati készsége is nagymértékben fejlődhet.

Mivel jelenleg a természetes anyagok megismerését tekintve a tananyag elég egyoldalú, a növényi hatóanyagok izolálására irányuló laboratóriumi gyakorlatok bevezetésével vonzóbbá, érdekesebbé, életszerűbbé tehető mindenki számára. Mindezeket figyelembe véve, mindenképpen megfontolandó ilyen speciálkollégium meghirdetése.

### Látványos kémiai kísérletek modellezése

Témavezetők:

Dr. Rácz László, főiskolai tanár, tanszékvezető, EKF, Kémia tanszék

Dr. Geda Gábor, főiskolai adjunktus, EKF, Informatika tanszék

Napjainkban a média jóvoltából a szenzációhajhászás különböző lehetőségeivel folyamatosan találkozunk. Ezt a kort éljük. A média-adta motivációs lehetőséget miért ne használjuk ki az oktatás során is. Miért ne tegyük még ismertebbé, hatásosabbá az olyan kémiai folyamatokat, amelyek igazán érdekesek, látványosak, gondolkodásra készítetnek, egyszerűen mondhatnánk úgy is, hogy varázslatosak.

Ilyen kísérletek például az időreakciók, valamint az oszcilláló reakciók.

Ezen reakciók az oktatás különböző szintjein egyaránt bemutatathatók, természetesen az értelmezés mélységét a „célcsoport” kora határozza meg.

Az általunk készített program elsősorban az érdeklődő középiskolások illetve a felsőoktatásban tanulók számára nyújt lehetőséget arra, hogy mélyebben megismerkedjenek e folyamatokkal.

A program alkalmas összetett reakciókban résztvevő anyagok (kiindulási anyagok, közti- és végtermékek) koncentráció-viszonyainak kiszámítására és megjelenítésére. A program számára megadható paraméterek:

a reakciósema, valamint a sémában szereplő anyagok nevei

kezdeti koncentrációk

reakciótér nagysága

A szimuláció során biztosítható bizonyos komponensek koncentrációjának állandó értéken tartása. Az egyes anyagok koncentrációjának változása vonaldiagramon követhető, a szimulációk elmenthetők, újra felhasználhatók.

A program alkalmas a kellő számú reakciólépés illetve közti termék kezelésére.

### A környezeti nevelés fontossága

Témavezető:

Dr. Adamkovich István, egyetemi adjunktus, SZTE, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék,  
Kémia Szakmódszertan

Az emberiség javainak előállítása során olyan méretű szennyezésáradatot zúdított a Földre, hogy az már sokszorosan meghaladja a természet öntisztuló képességét. Ezért manapság egyre gyakrabban okoz problémát saját szemetünk, és ez arra készíti az embereket, hogy elgondolkodjanak eddigi bevett hibás gyakorlatukról és megváltoztassák azt. A környezeti nevelés - nagyon tömören fogalmazva - az emberek környezettudatos gondolkodásának kialakítását és fejlesztését foglalja magába. A környezetvédelem ma Magyarországon sokszor politikai játékszer, hangzatos jelszó miközben konkrét lépések a legszembeötlőbb esetekben sem történnek meg. Fontos lenne tehát előrukkolni olyan egyszerű, a lakosság széles rétegeit megmozgató programokkal, amelyet a környezetért felelősséget érző állampolgár "kis odafigyeléssel" könnyen megvalósíthat. Ennek első lépése lehet a problémák feltárása, a felvilágosítás, és a közvélemény formálása. Munkám során erre tettem kísérletet.

Az általam összeállított "A környezetvédelem helyzete Magyarországon" címet viselő kérdőívet mintegy 70 diákkal töltettem ki. A felmérésben résztvevők harmada 6. évfolyamos általános iskolás tanuló, harmada 12. osztályos diák volt, a fennmaradó rész pedig egyetemista. A vizsgálat célja az egyes korosztályok környezetvédelemhez való hozzáállásának tanulmányozása. Az értékelést egyszerű statisztikai módszerekkel végeztem, amely különböző rendezéseket tett lehetővé aszerint, hogy milyen előre meghatározott szempont alapján szándékoztam az elemzést, összehasonlítást végezni (pl: kor, nem, a kérdés sorszáma stb.).

Az életkorok szerinti összehasonlítás eredményei igazolták hipotézisem helyességét: az általános iskolás korú gyerek környezethez való érzelmi viszonyuk a legerősebb, sajnos az a "tisztá" kapcsolat az életkor előrehaladtával csökken.

A kiértékelés eredményeiből okulva vizsgálataimat szeretném kiterjeszteni, a főváros, egy nagyváros (Szeged) és egy kisvárosi (Tiszakécske) tanulóira.

### "és bekené azt gyantával és szurokkal" avagy A ragasztókról

Témavezető:

Dénesné Rácz Krisztina, főiskolai adjunktus, ELTE – TFK Kémia Tanszék

Miért választottam dolgozatom témájaként a ragasztókat? Mert rájöttem, hogy semmit sem tudok a ragasztásról annak ellenére, hogy szinte mindennap használjuk a különféle ragasztóanyagokat. Az élet minden területén találkozunk ragasztott tárgyakkal, gyakran anélkül, hogy a ragasztás tényét érzékelnénk. Napjainkra a ragasztás művelete már nélkülözhetetlenné vált, és a kémia órák részét képezheti a ragasztókkal való megismerkedés.

Mikor és kik használtak először ragasztóanyagokat? Mitől és miért ragasztanak a ragasztók? Mit nevezünk ragasztóknak? És még sorolhatnánk a sok kérdést, amik a ragasztókkal kapcsolatban felmerülhetnek felnőttekben és gyermekekben egyaránt.

Dolgozatom célja elsősorban az, hogy megfejtsem a ragasztók működését. A **Miért és mitől ragadnak a ragasztók?** című fejezetben szó lesz a ragasztókészítmények összetételéről, több szempont szerinti csoportosításáról, a ragasztás fizikai kémiájáról és a ragasztókötés megszilárdulásáról.

A fontosabb **ragasztóanyagokat** eredetük és kémiai felépítésük szerinti csoportosítás alapján fogom tárgyalni: Ez a fejezet az egyes ragasztóként használatos polimerek kémiai felépítését, előállításuk elvét, a létrehozott ragasztókötés főbb tulajdonságait, továbbá ragasztóként való felhasználásuk formáit és felhasználási területeiket fogja ismertetni. Főleg a műanyagalapú ragasztók tárgyalásánál nem törekszem teljességre, ami nem is lehetséges, mert a szintetikus ragasztók száma napról napra növekszik.

A **különleges ragasztások** azokról a mindennap használatos ragasztókról szól, amelyek valamiben eltérnek az említett fontosabb ragasztóktól. Figyelmet érdemelnek a nyomásérzékeny ragasztók (ragasztószalagok, ragtapaszok), a sebfező pillanatragasztók, a fogászatban alkalmazott költőanyagok és az újra felragasztható öntapadó cédulák.

Dolgozatom célja tehát, hogy a ragasztással és a ragasztóanyagokkal kapcsolatban minél több dologra fényt derítsek, ami érdekelheti az embereket, és hogyan lehet a 12-18 éves korosztályt bevezetni a ragasztás rejtelmeibe.

### A felvételi vizsgák elemzése kémiából az Újvidéki Egyetem Természettudományi Karán

Témavezetők:

Dr. Gaál Ferenc, egyetemi tanár, ÚE, TTK, Analitikai Kémiai Tanszék

Dr. Segedinac Mirjana, rendkívüli egyetemi tanár, ÚE, TTK, Kémiai Módszertani Tanszék

A dolgozatban az Újvidéki Egyetem Természettudományi Karának Kémiai Intézetében az 1998-as és a 2000-es években tartott felvételi vizsgák fogalmi analizisét és a feladatok osztályozását végeztük.

A fogalmi elemzés keretén belül összehasonlítottuk a tesztek anyagát a gimnáziumok természettudományi szakirányának tantervével, mely az egyetemi kémiai felvételi vizsgakérdések alapjául szolgál. Megállapítottuk, hogy a felvételi tesztben vannak bizonyos eltérések a tantervtől: az utóbbi időben nem megfelelő arányban található kérdések a vegyi folyamatok, a periodikusan változó funkciók, a kémiai szerkezetek téralkata, a biológiailag fontos molekulák és a meta-bolikus folyamatok tárgyköréből

A feladatokat a feladattípusok és a mért tudásszint szerint csoportosítottuk. A tudásszint meghatározások alapjául a BLOOM-féle taxonómia szolgált. Megállapítottuk az alacsonyabb osztályú kémiai tudást mérő feladatok számának növekedését: 96-ban 2 példa mért tudást, 14 értést, 14 alkalmazást; 98-ban 11 példa mért tudást, 11 alkalmazást; 2000-ben 22 példa mért tudást, 4 értést és 4 alkalmazást.

A munka fontos része a felvételizők eredményességének elemzése, melyből következtetések vonhatók le az egyes témakörök középiskolai feldolgozottságáról, valamint a diákok tudásszintjéről a kémia egyes területein. Külön elemeztük a tesztfeladatok nehézségi fokát. Az eredmények előfordulási gyakorisága a magas pontszámok nagy arányát mutatták. A nehézségi fokot az egyes példákon elért eredmény alapján állapítottuk meg és következő értékek között mozgott: 18.99 (98,73%) 1998-ban és 28.81 (100%) 2000-ben.

Amellett, hogy a munka a középiskola tanárok figyelmét felhívja a nem eléggé feldolgozott témákra, az eredményekből következtetéseket vonhatunk le a felvételi kérdések összeállításának javításáról és hasznos útmutatót a kémia középiskolai népszerűsítéséről.

### Magas szárazanyagtartalmú szénsavas üdítő ital.

Témavezetők:

Nimmerfrohné Bihari Katalin középiskolai tanár

Papp Enikő vegyészmérnök

A sörfőzés az egyik legrégebb foglalkozás. Története 4000 évvel ezelőttre, a babilóniai birodalomig vezethető vissza és ettől az időponttól kezdve a sörgyártás története jól követhető. A sörfőzés az észak-európai térségben vált elterjedté, mivel a mediterrán országokban a bortermelés miatt ez a tevékenység visszaszorult. A sörkészítés hivatalos engedélyhez, sörfőzési joghoz volt kötve, amelyet azonban csak a tehetősebb polgároknak és kolostoroknak adományoztak. Az előállítás folyamata alapvetően különbözött a mai eljárásoktól, mivel kizárólag kézműves eszközökkel dolgoztak.

Napjainkban Európában 7 ezer sörmárka van, ezért a fogyasztóknak nem mindig egyszerű a gazdag sörkínálatban eligazodni. Különösen vonatkozik ez az olyan országra, mint Magyarország, ahol az eredeti magyar sörökön kívül más sörökkel néhány éve igen széles választékban találkozhatunk.

#### Dolgozatunkban leírjuk:

- A sörgyártás előállításának a folyamatát.
- A különböző sörfajták jellemzését, minőségi követelményeit.
- A sörök minőségi meghatározásánál használt legfontosabb vizsgálati módszereket.
- A sörgyártás melléktermékeinek felhasználását, környezetre gyakorolt hatását.
- A monori sör minősítését, besorolását a sörfajták közé.

Monoron is van egy sörgyár, ennek a termékei hatással vannak az ott lakókra, mint élvezeti, mint környezetszennyezési szempontból. A Monoron készített sörfajtát saját mérési eredményeink alapján minősítjük. Leírjuk a vizsgálati módszereket és a mérési eredményeinket.

### Az E-számok rejtélyei

Témavezető:

Gáspárné Hegedüs Eszter, gimnáziumi tanár, Arany János Református Gimnázium

Manapság alig akad olyan élelmiszer, aminek a csomagolásán ne találkoznánk E-számokkal. Gyakran hallunk egy-egy információt ezzel kapcsolatban, de konkrétan kevesen tudják mit is jelentenek ezek valójában, milyen hatásai vannak az egészségünkre, és tulajdonképpen miért is használják ezeket a gyártó cégek.

Pályázatomat a célból írom, hogy rámutassak az ésszerű vásárlás szükségletére, és egy példával alátámaszom, hogy a kész vagy félkész ételek helyett a házilag elkészített leveseket, szószokat vagy jelen esetben pudingokat nem sokkal időigényesebb elkészíteni, mint a boltit, de viszont nem tartalmaznak kerülendő, ártalmas adalékanyagokat.

Megvizsgáltam 260 élelmiszert, amelynek a csomagolásán E-számok találhatók, és nem kis meglepetésemre nagyon sok mesterséges anyagot víszünk be a szervezetünkbe egy-egy nassolás során. Ráadásul például a felvágottak, amelyeket szinte minden nap, rendszeresen a reggeli szendvicsünk elfogyasztása során megesszünk, nagy százalékban tartalmaznak olyan anyagokat, melyek nagyobb mennyiségben való szervezetbe kerülése esetén egyeseknél megbetegedéseket, fejlődési rendellenességeket válthatnak ki.

Nem csak arról van szó, hogy egyes adalék egészségvédelmi szempontból esetleg problémás, de sokuk felesleges is. A mesterséges színezőanyagokat nyugodtan mellőzhetnénk mi is, ahogy ezt teszik más országokban.

Aki ennek ellenére sem szeretne otthon, házilag előállítani az ételeket, legalább legyen kritikus fogyasztó. Csak azt vegye, amire valóban szüksége van, ne hagyja magát elkábítani a reklámoktól. Szánjon elég időt a vásárlásra, és még a boltban olvassa el a termékismertető címkét. Bolti konzervek, édességek, mélyhűtött és félkész ételek helyett vásároljon inkább friss piaci alapanyagokat, mert minél több feldolgozási fázison megy át az alapanyag, annál több benne a különféle adalék. Kerülje az aromákat, ízfokozókat, színezékeket és édesítőszeret tartalmazó élelmiszereket. Szomjoltásra legjobban a tiszta ivóvíz, ásványvíz alkalmas!

### A stresszfehérjék szerepe a mikrotrabekuláris hálózat felépítésében

Témavezető: Dr. Csermely Péter, egyetemi tanár, Semmelweis Egyetem,  
Orvosi Vegytani, Molekuláris Biológiai és Pathobiokémiai Intézet

Kutatásaimat a hetvenes évek végén felfedezett mikrotrabekuláris hálózat témakörében végzem. Ezt a gézserű struktúrát Keith R. Porter fedezte fel az akkortájt feltalált nagyfeszültségű elektronmikroszkóp segítségével. A kísérleti eredményeket sokan műtermékeknek tartották. Az első észlelések óta számos indirekt bizonyíték született a hálózat létezésére, de mind a mai napig nem sikerült izolálni egyetlen alkotóelemét sem.

A stresszfehérjék sejtjeink egyik legősibb védekezési mechanizmusának szereplői. A működésük során alacsony affinitású komplexeket, kis specifitású kötéseket képeznek. Az egyik legérdekesebb stresszfehérje a 90 kiloDalton molekulásúlyú, a nyugvó sejtben is nagy mennyiségben jelen lévő, Hsp90 fehérje. Sajátos szerkezete miatt a stresszfehérjék között ez az egyedüli olyan fehérje, amely ellen specifikus gátlószerekkel rendelkezünk.

Munkahipotézisünk szerint a stresszfehérjék szerepet játszanak a mikrotrabekuláris hálózat felépítésében. Így, ha a stresszfehérje-komplexek megbomlanak, akkor a mikrotrabekuláris hálózatnak is sérülnie kell. Ha a hálózat sérül, akkor a sejtmembrán kilyukasztása után a citoplazma kiáramlási sebességének növekednie kell.

Kísérleteimben 0,002 %-os Brij 58 detergenseel kezelt vörösvértestek citoplazmájának kiáramlásbeli különbségeit vizsgáltam különböző, Hsp90-specifikus gátlószerek (geldanamycin, novobiocin, ciszplatin) hatására. Az alkalmazott detergenskezelési körülményeket több előkísérlet során állítottam be. A lizátumot 2500 g-n történő centrifugálással választottam el a vörösvértestektől. Annak vizsgálatára, hogy a centrifugálás okoz-e kiáramlásbeli növekedést, gélszűrési kísérleteket is végeztem. Az elválasztások után a felülúszók, illetve a gélfraekciók fotometrállását végeztem el 550 nm-en, majd a teljes lizist szenvedett mintánál mért értékből kivontam az ép sejtneél mért kontrollértéket. A kapott, 100 %-os értékhez viszonyítottam a részlegesen lizált minták hemolízisének mértékét.

A kapott eredmények alapján elmondható, hogy ha a vörösvértestekben megbontjuk a Hsp90 fehérjekomplexeit, akkor nő a detergenskezelés által indukált hemolízis mértéke. Ez azonban még nem bizonyíték a mikrotrabekuláris hálózat létére, ezért más kísérletek elvégzését is tervezzük (pl.: NMR spektroszkópia, fluoreszcens diffúziómérési technikák).



Jakus Gábor, 12. osztályos gimnáziumi tanuló  
 Nyári Gábor, 12. osztályos gimnáziumi tanuló  
 Opóczki Diána, 12. osztályos gimnáziumi tanuló  
 Pusztamérgesi Közoktatási Intézmény

### A Liesegang - jelenség vizsgálata elektromos erőterben

Témavezetők:

Lagzi István László, doktori ösztöndíjas, ELTE TTK, Fizikai Kémiai Tanszék  
 Balla Zsolt, középiskolai tanár, Pusztamérgesi Közoktatási Intézmény

A kémiai reakciók nem csak időben, hanem időben és térben is lejátszódhatnak. Ezen folyamatok közé tartozik a Liesegang - jelenség is. A jelenség előidézéséhez olyan oldatreakciót, esetünkben ionreakciót kell választani, amely csapadékképződéssel jár. Ehhez az szükséges, hogy a reaktánsok ne pillanatszerűen kerüljenek egymással érintkezésbe, hanem a diffúzió révén. Ez legkönnyebben úgy valósítható meg, hogy az egyik komponens egy szilárd gél tartalmazza, a másikat pedig a gél tetejére öntve hagyjuk bediffundálni a közegbe. A várakozással ellentétben nem egy folyamatos csapadékképződés jön létre, hanem különálló és a diffúzió irányába egyre ritkuló, arra - legtöbb esetben - merőleges korong alakú zónák sorozata alakul ki. Mivel ionok - elektromosan töltött kémiai részecskék - diffúziójáról van szó, feltételeztük, hogy az elektromos erőternek hatása van a gyűrűképződésre. Munkánk célja ennek az állításnak az igazolása és a jelenség vizsgálata volt.

Kísérleteinkkel egyértelműen igazoltuk, hogy az elektromos erőter hatással van a gyűrűképződésre. Meghatároztuk azt a kísérleti rendszert és feszültségtartományt, amely esetén a leghatékonyabban tanulmányozható a jelenség. Ez az 5 m/m %-os ezüst-nitrát és a 0,0034 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-dikromát rendszer 0,5 és 2 V feszültség között való vizsgálata volt. Igazoltuk, hogy elektromos erőterben kialakult struktúra is eleget tesz a távolság- és időtörvénynek. Abban az esetben, amikor az elektromos erőter a csapadékképző ionok diffúzióját segíti, a gél felszínén lévő összefüggő csapadékképződés túl gyűrűrendszer alakul ki. Ekkor a gyűrűk vastagsága és gélfelszíntől mért távolsága különbözik az elektromos erőtermentes rendszer esetén kialakult gyűrűk adataitól. Abban az esetben, amikor az elektromos erőter a csapadékképző ionok diffúzióját gátolta, gyűrűrendszer nem alakul ki, csak egy összefüggő csapadékképződés a gél tetején.

London Gábor, 12. évf. tanuló  
 Radnóti Miklós Kísérleti Gimnázium, Szeged

### Ketonok katalitikus hidrogénezése alkánokká Pt/K-10 katalizátor jelenlétében

Témavezető:

Dr. Török Béla, tudományos főmunkatárs, MTA Organikus Katalízis Kutatócsoport, SZTE, TTK, Szerves Kémia Tanszék

A karbonil-csoport hidroxil vagy metilén csoporttá való redukálása egyike a leggyakrabban alkalmazott folyamatoknak a szintetikus szerves kémiában. A szénhidrogének ketonokból való előállítására több eljárás ismert: Clemmensen-redukció, Kizsnyér-Wolff-reakció, tioketálok Raney nikkeles redukciója, katalitikus hidrogénezés, Olah-Wu-féle módszer. Ezek a módszerek hozam tekintetében kielégítőek, de a korunkban elvárt biztonsági és környezetvédelmi szempontoknak egyre kevésbé felelnek meg.

Célunk az volt, hogy e szempontokat tekintve egy, a mai követelményeknek megfelelő módszert dolgozzunk ki a fent említett folyamat megvalósítására. A folyamat  $C=O \rightarrow CH_2$  redukció, melynek során alifás vagy ciklusos ketonokból (vagy ugyanilyen alkoholokból) a megfelelő alkánt tudjuk előállítani.

Vizsgálataink során az eddigi eljárásokhoz képest alacsony hőmérsékleten és nyomáson viszonylag rövid idő alatt magas hozamokat értünk el. Tanulmányoztuk a különböző szerkezetű kiindulási anyagok viselkedését a reakció körülményei között.

A reakciók katalizátoraként a SZTE Szerves Kémia Tanszékén kifejlesztett 5%-os Pt/K-10 katalizátort használtuk, amely egy kétfunkciós fém/sav katalizátor. Oldószerként dietilén-glikol-dimetil-étert használtunk, aminek a reakció kivitelezése szempontjából kulcsszerepe van.

A reakció mechanizmusa a katalizátor bifunkciós természete alapján értelmezhető. A három lépés közül az első és az utolsó platina-katalizálta hidrogénezés, a második egy dehidratáció, amit a katalizátor, savas tulajdonsága révén katalizál.

Összefoglalva a fentieket, egy új környezetbarát eljárást dolgoztunk ki szénhidrogének ketonokból történő előállítására, amely mind alifás, mind ciklusos vegyületek esetén jó termeléssel (85-98%) szolgáltatja a szénhidrogéneket.

### A füstölők világa

Témavezető: Dr. Kéry Ágnes, docens, SE, Farmakognózia Intézet

A füstölőszer használata az utóbbi években hazánkban is elterjedt. Az előadás a füstölőszer árasztotta illatok világát két oldalról mutatja be. Foglalkozik a történeti - vallási oldallal, de választ keres az illatok kémiai összetételére is korszerű vizsgálati módszerek felhasználásával.

A dolgozat tanulmányozza a füstölők különböző vallásokban betöltött szerepét. Ismerteti a füstölőkultusz eredetét, elterjedését, az ősi orvoslásban való felhasználását (pl.: mumifikálás). Bemutat néhány fűresz alapanyagot, ismerteti a felhasználási területek sokszínűségét, bepillantást enged a füstölőszer készítésébe.

A kísérletes munka célja a füstölőszer hatóanyagainak megismerése, és összehasonlító elemzése volt. A vizsgálatokhoz kereskedelmi forgalomban beszerezhető (Patchouli, Superme Superme Krishna Lavander, Le Sancy Krishna Sandal, Le Sancy Myrrh, Le Sancy Pineapple ) füstölőket, gyógyszerkönyvi minőségű illóolajokat (Aromai - Aetheroleum lavandulae, Aromai - Aetheroleum pacsuli, Aromai - Aetheroleum santali, Aromai - Aetheroleum commiphorae, Aromai - Aetheroleum gini silvestris) használtam fel. A vizsgálati mintákat extrakciós módszerrel, illetve TAS-Ofen készülékkel közvetlenül a kromatográfiás hordozóra felvitt mikroszublimációs eljárással készítettem elő. Ezek összetételét összehasonlító anyagok (illóolaj, illetve illóolaj vezető komponensek) mellett vékonyrétegekromatográfiás illetve gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltam.

Megállapítottam, hogy nagy eltérés nincsen az illóolajok és a füstölők összetevői között. A főbb komponensek általában megtalálhatóak a füstölőkben is, esetenként kisebb mennyiségben. Azonban néhány esetben a füstölőknél találtam olyan komponenseket is, amelyek az illóolajban nem találhatóak meg. Ezek feltételezéseim szerint a füstölők előállításának technológiájából következő műtermékek, főleg oxidációs termékek, esetleg rögzítőanyagok lehetnek.

## Makromolekuláris és kolloidkémia

### Humát adszorpciója magnetit nanorészecskéken és hatása a felületi töltéstulajdonságokra

Témavezető:

Dr. Tombác Etelka, egyetemi docens, SZTE, TTK, Kolloidkémiai Tanszék

A humuszanyagok kémiaiilag nem egységes, nagy molekulájú savas vegyületek, megtalálhatók a talajban és a felszíni vizekben. Ismert, hogy természetes körülmények között nagyrészt ásványi (agyagásvány, fém-oxid) részecskék felületén, kötött formában fordulnak elő. Mivel talajtani szempontból a vas-oxidok kiemelt jelentőségűek, vizsgáltam egy választott vas-oxid, a magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ferromágneses) kölcsönhatását egy adott humuszanyaggal (huminsavval). Munkám során vizsgáltam, hogy a huminsav megkötődik-e a magnetit részecskék felületén, milyen hatással van az adszorpcióra a pH és az elektrolit ( $\text{NaCl}$ ) koncentráció, hogyan befolyásolja a megkötött humát a felületi töltéstulajdonságokat, valamint a részecskeaggregációt és az ülepedést gravitációs illetve mágneses térben.

Az amfoter (pH-függő felületi töltés állapotú) magnetit nanorészecskék jellemzése potenciometriás titrálással, zéta-potenciál-méréssel és fényszóráson alapuló részecskeméret meghatározással (DLS) történt. Savas tartományban a töltésállapotot jellemző zéta-potenciál pozitív, értéke a pH növekedésével folyamatosan csökken, majd negatívvá válik. A DLS-mérések alapján távol a nulla felületi töltés állapot (p.z.c.) pH-jától ( $\text{pH}_{\text{p.z.c.}} \sim 8$ ) a részecskék mérete kisebb, mint 100 nm; pH~8 körül aggregáció játszódik le (a méret maximuma kb. 2000 nm). A huminsavat sav-bázis titrálással jellemeztem, meghatároztam a savas csoportok (karboxil, fenolos OH) pH-függő disszociációját és a teljes aciditás értékét (3,5 mmol/g).

Nagyobb ionerősség és alacsonyabb pH-érték esetén több, az izoterma kezdeti szakaszán praktikusán az összes, huminsav megkötődik; az adszorpció felületi komplexálás eredménye, ám a p.z.c.-nél kisebb pH-kon az elektrosztatikus vonzás hozzájárulása is jelentős.

A magnetit felületi tulajdonságai az adszorbeált mennyiségtől függően módosultak. A zéta-potenciál értéke csökkent, majd negatívvá vált a savas tartományban is. Az izoelektromos pont és a részecskeméret-maximum helye is az alacsonyabb pH-k felé toldott el. A p.z.c.-nél kisebb pH-kon a pozitív felületi helyek semlegesítése, majd negatívvá válása (áttöltése) játszódott le. A humát elektrosztatikusan és szterikusán stabilizálja a magnetit-részecskéket, ezáltal azok gravitációs térben nem ülepednek, széles pH tartományban nem aggregálódnak és mágneses térben szeparálódás nem észlelhető.

### Polimer/kettőshidroxid önrendeződő nanorétegek előállítása és vizsgálata

Témavezető:

Dr. Szekeres Márta, adjunktus, SZTE, TTK, Kolloidkémiai tanszék

Az önrendeződő nanorétegek előállítása egyre szélesebb körben nyer alkalmazást különböző ipari területeken, ezen kívül a biológiai, orvosi valamint kémiai alap kutatásokban.

A JATE (SZTE) Kolloidkémiai Tanszék a 90-es évek közepén kapcsolódott az ilyen irányú kutatásokba, agyagásvány részecske-polikation többrétegű szendvics előállításával és vizsgálatával.

Ehhez a kutatáshoz kapcsolódóan kezdtem el vizsgálni vonzó Columbi kölcsönhatásokra épülő olyan önrendeződő szerkezetek kialakulását, amelyekben a pozitív töltésű lamellás szerkezetű kettőshidroxid (layer double hidroxid, LDH) részecskék rétegéhez negatív töltésű poliakrilát réteg kapcsolódik.

A rétegeket adszorpciós módszerrel készítettem üveglapra párologtatott, 40-50nm vastag aranyrétegre, vizes közegből. A közeg pH-ját és ionerősségét állandó értéken tartottam.

Munkám célja az volt, hogy a felváltva egymásra adszorbeált részecske/polimer rétegek szerkezetét felületi plazmon rezonancia spektroszkópia (SPR) módszerrel vizsgáljam, és az optikai rétegvastagságot mérjem a rétegszám növekedésének függvényében. A rétegekről FT-IR és pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettem.

A rétegekészítés módjának változtatásával próbáltam növelni a felvihető rétegek számát. Nagyszámú (10-16) réteget úgy sikerült készíteni, hogy az aranyfelületre először polikationt, poli(dimetil-diallil-ammónium klorid)-ot adszorbeáltattam, majd ezen kezdtem el a poliakrilát és LDH váltakozó rétegek kiépítését. Ugyancsak sok réteg volt stabilan kiépíthető, ha az arany felületet merkaptó-propánsavval módosítottam, majd az LDH adszorpciót a disszociált karboxilát ion rétegen valószínűsítettem meg. A merkaptóetanollal módosított felületű aranyrétegen csak kevés számú (2-4) réteg épült fel stabil módon, míg az aranyrétegre közvetlenül adszorbeált LDH réteget a poliakrilát lemosta a felületről, így ez a módszer nem volt alkalmas rétegeképésre.

### Biokompatibilis felület kialakítása fém titánon

Témavezetők:

Dr. Dékány Imre, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Kolloidkémiai Tanszék

Dr. Szekeres Márta, egyetemi adjunktus, SZTE, TTK, Kolloidkémiai Tanszék

Az élő szervezetbe beépített titán implantátumok többnyire jól integrálódnak, mivel a szervezet számára idegen titán biokompatibilis titán-oxid réteg fedt. Kísérletileg igazolták, hogy az oszeointegráció eredményeként a titán felületén természetes bevonatként jelenlévő, néhány 10 nm vastagságú titán-oxid rétegre hidroxipatit kristályosodik a szövetnedvekből. Az apatit kristályok ideális tapadófelületet biztosítanak a kollagén rostok megkötődésére. A hidroxipatittal és kollagénnel fedett implantátumok beépítése előnyös lehet a csak oxidréteggel fedett implantátumok beépítéséhez viszonyítva, mivel a titán-oxid / apatit / kollagén átmenet kialakulásához a szervezetben szükséges néhány hónapos várakozási idő kiküszöbölhető.

Munkám célja az volt, hogy az implantátum felületén kialakuló titán-oxid / hidroxipatit / kollagén rétegszerkezet kialakulását modellezem laboratóriumi körülmények között.

A titán-oxid / apatit / protein rétegszerkezetet kereskedelmi titán-dioxid részecskék (Bayer Anatáz) felületén, valamint üveglapra párologtatott fém titán rétegen készítettem el. Az apatit heterogén nukleációs, szilárd / folyadék határfelületi szintéziséhez a pH és a relatív túltelítettség adott értéken tartása céljából szimultán adagoltam a reagenseket, automata burettákból. Az adagolási sebességet a kristályképződés és a kristálynövekedés kinetikájának megfelelően állítottam be. A modell protein, a kontroll szérum adszorpciós izotermáját az apatittal fedett anatáz részecskék felületén UV-spektrofotometriás analitika segítségével határoztam meg. Az üveglapra párologtatott titán / titán-oxid réteg felületén is szintetizáltam apatitot és ezen a felületen is vizsgáltam a protein megkötését. A tömbfázisú és a párologtatott titán-oxid felületeken kiépített rétegeket pásztázó elektronmikroszkópia és FT-IR módszerekkel vizsgáltam.

A felületen képződő amorf kalcium-foszfát rövid idő alatt hidroxipatittá kristályosodott át. A protein monomolekulás rétegének kialakulásához a proteinkoncentráció optimuma szükséges, ami a proteinadszorpciós izoterma alapján 1-2 g/l volt.

### Sztereoreguláris polimerizáció Al-Ti-tartalmú kombinált iniciátor-rendszerekkel

Témavezető:

Dr. Zsuga Miklós, egyetemi tanár, tanszékvezető, DE, TTK, Alkalmazott Kémiai tanszék

Célkitűzésünk a butil-vinil-éter egyszerű, kevert hidrid/titán tartalmú iniciátor-rendszerek jelenlétében történő sztereoreguláris polimerizációjának megvalósítása volt.

Kísérleteink során a következő iniciátor-rendszereket vizsgáltuk:

K1:  $\text{AlCl}_2\text{H} + \text{TiCl}_4$  1:1 (n/n)

K2:  $\text{LiAlH}_4 + \text{TiCl}_4$  1:1 (n/n)

Az első kísérlet sorozatban kinetikai mérésekre is alkalmas kísérleteket végeztünk 25, -40, ill. -80°C-on. Egy kísérlet során négyféle rendszer kinetikáját vizsgáltuk, azaz mindkét iniciátor-rendszer működését tanulmányoztuk tiszta dietil-éterben ill. dietil-éter és hexán 1:1 arányú elegyében. A sztereoreguláris polimerizáció megvalósítására tett kísérletünk eredményei a következőképp foglalhatók össze:

1. 25°C-on minden esetben 60% körüli érték adódott az izotaktikus polimerhányadra.
2. A hőmérsékletet -40°C-ra csökkentve az izotaktikus polimerhányad minden esetben növekedett, maximális értéke 75% volt (iniciátor-r.: K1, oldószer: hexán-dietil-éter).
3. -80°C-on nem ment végbe polimerizáció a tervezett reakcióidő alatt.

A második kísérlet sorozatban 25, -40 és -60°C-on hajtottunk végre kísérleteket. A hexán-dietil-éter arány további módosításával is próbáltunk javítani a képződött izotaktikus polimer hányadán, aminek érdekében az iniciátor-rendszereken is végrehajtottunk kisebb módosításokat. Ezen túl megvizsgáltuk a di-terc-butyl-piridin (DTBP) hatását is. Tapasztalataink a következők voltak:

Az oldószer elegy összetételének módosítása egyik vizsgált hőmérsékleten sem befolyásolta kedvezően az izotaktikus polimerhányadot.

1. -60°C-on nem növekszik, sőt kis mértékben csökken az izotaktikus polimerhányad a -40°C-on kapott értékekhez képest.
2. A K1 iniciátor-rendszer mennyiségének ill. komponensei arányának módosítása nincs jelentős hatással a képződött izotaktikus polimerhányadra.
3. A DTBP hozzáadása néhány százalékkal megnövelte az izotaktikus polimer mennyiségét.

### Háromkomponensű alumínium-szilikát hibrid gélek szintézise és szerkezetvizsgálata

Témavezetők: Dr. Sinkó Katalin, adjunktus, ELTE TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tsz.

Dr. Rohonczy János, docens, ELTE TTK, Általános és Szervetlen Kémiai Tsz.

Hibrid rendszerek előállításának általános célkitűzése új szerkezetű és ehhez kapcsolódóan új, specifikus tulajdonságokkal rendelkező anyagok kialakítása. Jelen munkában egy korábban kifejlesztett, szol-gél módszerrel előállított, sok előnyös tulajdonsággal rendelkező (magas alumínium-beépülés melletti homogenitás, extrém kis sűrűség, piezoelektromosság, optikai átlátszóság, amorf porózus szerkezet, kis hővezetőképesség), ám törékeny alumínium-szilikát xero-ill. aerogél mechanikai tulajdonságainak javítása a cél.

Célunk megvalósítására polimerekkel ötvöztük az alumínium-szilikát alapvázat; poli(vinil-acetáttal) (PVAc), poliakrilsavval (PA) és poli(dimetil-sziloxánnal) (PDMS). Az előállított gélek kötési rendszerének vizsgálata szilárd fázisú  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektroszkópiával történt. A xero-és aerogélek jellemzésére porozitásmérés, Brinell-keménység-mérés és piezoelektromosság-vizsgálat szolgált.

Az alumínium-szilikát Si-kötési rendszerét legkevésbé a PA alkalmazása befolyásolja. Jó alumínium-beépülést lehet elérni a PDMS és a PA géljeiben, a PVAc erősen gátolja az alumínium-kondenzációs reakciót. A kötési rendszer mérési eredményeiből következtetve a szupramolekuláris szerkezetre, a PDMS átalakítja a gélalkotó vázat, ezekben a hibrid gélekben a szilikátváz fraktál helyett inkább aggregátumokból épül fel.

Különböző polimerek alkalmazása eltérő változásokat okozott az egyes tulajdonságokban. Általánosságban elmondható, hogy a vizsgált összetételekben a polimerek két-, háromszorosára növelik a xero- és aerogélek Brinell-keménységét. Az alumínium-szilikát aerogélek nagy porozitás értékét PDMS felhasználásával lehetett legjobban megőrizni. A PVAc mellett az aerogélek piezoelektromos hatása elenyészővé vált, a PDMS-összetételé felére csökkent, a PA viszont megduplázta az alumínium-szilikát aerogéleknél mért piezoelektromossági értékeket. Ennek jelentőségét az támasztja alá, hogy a kis sűrűségű, erős piezoelektromos hatású kerámiák iránt élénk ipari érdeklődés tapasztalható.

### Alumínium-oxid in situ felületmódosítása humusz-analóg réteg szintézisével

Témavezető:

Dr. Tombác Etelka, egyetemi docens, SZTE, TTK, Kolloidkémiai Tanszék

A talajban lejátszódó folyamatok szempontjából a talaj legfontosabb komponensei a humuszanyagokkal fedett ásványi (főleg agyagásvány és oxid) részecskék, az ún. szerves-ásványi komplexumok. Agyagásványok felületén a humusz-analóg réteg szintézise aromás hidroxikarbonsavak polikondenzációjával valósítható meg. Munkám során ilyen poliionos réteg kialakulását és hatását vizsgáltam galluszsav/gallát alumínium-oxid rendszerben.

Az alumínium-oxid pH- és ionerősség-függő felületi töltés állapotát, valamint a galluszsav pH-függő disszociációját potenciometriás sav-bázis titrálással jellemeztem. A gallát adszorpciójának ionerősség és pH-függését adszorpciós sorozatok mérésével tanulmányoztam. A Langmuir-típusú adszorpciós izotermákat összehasonlítva megállapítható, hogy ahol az oxid felület döntően pozitív töltésű  $\text{Al-OH}_2^+$  helyeket tartalmaz, az elektrolit koncentráció növelésével növekvő felületi töltéssűrűség elősegíti a gallát megkötődését. Az elektrosztatikus kölcsönhatás mellett a felületi  $\text{Al-OH}$  helyeken komplexképződés is lejátszódik, ligandcsere folyamat következtében  $\text{OH}^-$  ionok szabadulnak fel.

Az adszorpciós kísérletek tapasztalatai és az adszorptívumról szerzett információk birtokában optimalizált körülmények között - figyelembevéve a természeti rendszerek tulajdonságait is - elvégeztem a humusz-analóg poliionos réteg szintézisét. Az oxidfelület által katalizált oxidatív polikondenzációs folyamat követését UV abszorpciós, a felületi szervesanyag kimutatását DRIFT-IR és ATR-IR spektrumok meghatározásával végeztem.

A szerves felületmódosítás az alumínium-oxid részecskéket sztérikusan és elektrosztatikusan stabilizálja, a felület nulla töltésállapotának (p.z.c.) pH-ja eltolódik a savas tartományba. Elektroforetikus mobilitás (zéta-potenciál) mérésével megállapítottuk, hogy a részecskék széles pH-tartományban negatív töltésűvé váltak. Dinamikus fényszórás mérésből (DLS) és a reológiai vizsgálatokból látszik, hogy a részecskeaggregáció maximuma eltolódik pH~8-ról ~6-ra. A felületmódosított alumínium-oxid tömény szuszpenzióiban a részecskékből csak gyengén összetartott, könnyen deformálható fizikai térháló tudott kialakulni.

A szintetikus kialakított poliionos réteg alapvetően megváltoztatta az alumínium-oxid felületi tulajdonságait. A felületmódosított termék viselkedése vizes szuszpenziókban hasonló a talajokból kinyert kolloid szerves-ásványi komplexumokra jellemző tulajdonságokhoz.

### Kontaktszögek meghatározása számítógépes képanalízissel

Témavezető:

Dr. Hórvölgyi Zoltán, egyetemi docens, BME, VEK, Fizikai Kémia Tanszék

A kontakt nedvesedés ismerete – mely jellemezhető a peremszöggel – az ipar számos területén elengedhetetlen, gondoljunk csak a ragasztásra, nyomtatásra, festésre... stb.

A peremszög meghatározására több módszer is ismeretes, mint például kapilláris emelkedés és süllyedés módszere, Wilhelmy-féle lemezés módszer, vagy ülő csepp módszer. Ezen utóbbi esetben vagy a cseppkontúr paramétereiből számolva (alakanalízis) vagy közvetlenül, érintő szerkesztésével (goniometrikusan) határozhatjuk meg a perem- (kontakt) szöget.

Munkám célja egy olyan számítógépes program létrehozása volt, amely hatékonyan, gyorsan, objektíven, és a lehetőségekhez mérten minél automatikusabban alkalmas ülő cseppek esetén kontakt nedvesedési szögek meghatározására, vízszintes és döntött lemezés módszerekkel egyaránt.

Az elkészült program a peremszögek meghatározását számítógépes képanalízis segítségével végzi: megfelelően jó minőségű cseppképek esetén automatikusan, míg rosszabb minőségű felvételek esetén manuális segítséggel félautomatikusan, vagy teljesen manuálisan elemezhetjük a képeket. Az automatikus képelemzés előnye az egyszerűsége és gyorsasága, viszont ehhez biztosítanunk kell egy olyan mérőrendszert, mely garantálja a megfelelő minőségű és térkitöltésű cseppképek gyors előállítását. Ellenben a részben vagy teljesen manuális képelemzés segítségével lehetőség nyílik szélsőséges körülmények – pl. rossz fényviszonyok, képanalízist akadályozó környezeti tényezők... stb. – között készített felvételek analizálására is, melyre a kereskedelmi forgalomban kapható, hasonló célú programok legtöbbször nem alkalmazható. Ily módon sikerült létrehozni egy olyan univerzális képanalízáló programot, mely teljesen mérőrendszer független, és a kezdeti célokon túlmutatóan alkalmas ülő cseppeken kívül tetszőleges kontaktszög meghatározására a vizsgált illeszkedési profil digitalizált képének felhasználásával. Ehhez nincs szükségünk másra, mint egy megfelelő nagyítású és felbontású kamerára, valamint egy számítógépbe helyezhető digitalizáló kártyára.

### Nanorészecskék kölcsönhatásának tanulmányozása folyadék-gáz határfelületeken

Témavezetők:

Dr. Hórvölgyi Zoltán, egyetemi docens, BME Fizikai Kémia Tanszék  
Tolnai Gyula okl. vegyészmérnök

A kolloid részecskék kölcsönhatásainak tanulmányozása mindig az érdeklődés középpontjában állt, aminek fő oka a kolloid rendszerek nagy gyakorlati jelentősége.

Az ilyen irányú vizsgálatok újabb lendületet kaptak az utóbbi 15-20 évben, mert számos kísérleti bizonyíték azt mutatta, hogy sok esetben nem a DLVO-kölcsönhatások, hanem a diszperziós közeg szolvatáló képességével kapcsolatos ún. strukturális (hidrofób vonzó és szolvatációs taszító) kölcsönhatások szabják meg a szolstabilitást.

Kísérleti munkánk célja a hidratációs taszító kölcsönhatás szerepének tanulmányozása határrétegbeli szilika szolokban. Modellanyagként az irodalomból jól ismert Stöber-féle szilikát választottuk, amely azért előnyös, mert a részecskék közel gömb alakúak és monodiszperzek, továbbá felületi tulajdonságaik kémiai úton módosíthatók. A részecskék kölcsönhatásait filmmérleges módszerrel tanulmányoztuk, amely az irodalomban nem ismeretlen ugyan, de lehetőségeit korántsem használták ki.

Munkánk során közel gömb alakú, kb. 40 nm átmérőjű szilika részecskék alkoszóját állítottuk elő. A részecskék felületét szililezéssel módosítottuk (hidrofobizáltuk), így az eredeti (hidrofil részecskéket tartalmazó) szol mellett – összehasonlító vizsgálatok céljából - előállítottunk erősen hidrofób részecskéket tartalmazó alkoszolt is.

A filmmérleggel meghatározott oldalnyomás – terület izotermák, valamint Brewster-szög mikroszkópos felvételek alapján igazoltuk, hogy a hidrofil részecskék gyengén kohezív (mono)réteget képeznek vízfelszínen, így filmmérleges módszerrel meghatározható a részecske - részecske (eredő) taszító kölcsönhatási energia. A kísérletileg meghatározott kölcsönhatási energiát összehasonlítottuk a DLVO-elméleten alapuló modellszámítások eredményével, amiből azt a következtetést vontuk le, hogy a részecskék közvetlen összetapadását (a gyengén kohezív rétegben) egy nagyon jelentős hidratációs taszítás gátolja meg, továbbá becsültük a stabilizáló vízfilm vastagságát is.

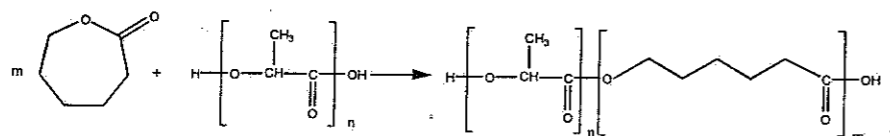
### Tejsav-kaprolakton típusú kopolimerek vizsgálata MALDI – TOF - MS módszerrel.

Béni Áron, IV. vegyész, Debreceni Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszék  
Témavezető: Dr. Kéki Sándor, egyetemi adjunktus

Napjaink polimerkémiai kutatásainak egyik fő iránya a különböző biológiailag lebontható, biokompatibilis műanyagok előállítása és vizsgálata. E témában ismert a polilaktid és a polikaprolakton, amelyek biológiai lebomlásakor széndioxid és víz keletkezik.

Ezen anyagoknak, illetve származékaiknak, mint lebomló műanyagoknak gyakorlati jelentőségük van az élelmiszeripari, gyógyszeripari és csomagolóipari felhasználáskor.

A vizsgált kopolimereket polilaktid és kaprolakton különböző arányú keverékeiből állítottunk elő, 150 °C-on, 24 órán keresztül kevertetve, N<sub>2</sub> atmoszférában. A képződött kopolimer szerkezetét az alábbi ábra mutatja be.



A vizsgálataink célja, hogy pontosan meghatározzuk a reakció során keletkező vegyületek összetételét, ezek arányát a reakcióelegyben.

Munkánk során a tejsav-kaprolakton kopolimereket vizsgáltunk MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization – Time Of Flight) tömegspektrométerrel, mely kiválóan alkalmas makromolekulák vizsgálatára. A módszer segítségével megállapítottuk, hogy milyen mértékben ment végbe a kopolimerizáció, valamint meghatároztuk a termékek összetételét.

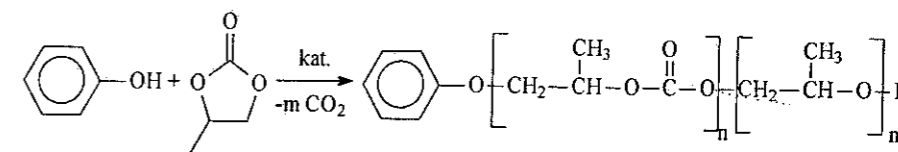
Vizsgálataink alapján a keletkezett termékek, főleg kettő-három kaprolaktám és öt-hét polilaktid egységből álló kooligomerek. Eddigi tapasztalataink szerint a ε-kaprolakton feleslegében végzett reakció több kooligomer terméket eredményezett, mint a polilaktid feleslegében végzett reakció. Ez utóbbi esetben azonban több homooligomer volt a termékben.

Csobán Gyula, V. évf. vegyész hallgató  
DE TTK

### Heterotelekelikus propilén-karbonát oligomerek előállítása fenollal és fenolszármazékokkal

Témavezető:  
Dr. Deák György, egyetemi adjunktus, DE, TTK, Alkalmazott Kémiai Tanszék

Célkitűzésünk propilén-karbonát oligomerizációjának fenol/bázis, illetve fenolszármazék/bázis iniciátor rendszerrel történő megvalósítása volt.



Fenol iniciált oligomerizáció: A reakciót 160 °C-on propilén-karbonát:fenol:KHCO<sub>3</sub> = 4:1:0,03 molarány mellett hajtottuk végre. A vizsgálatok szerint:

A fenol/KHCO<sub>3</sub> rendszer alkalmas propilén-karbonát oligomerizációjának iniciálására.

A legelső monomeregység kapcsolódása viszonylag gyors, de a fenolát teljes elfogyása után a reakció lelassul.

A monomeregységek kapcsolódása éter- és karbonátkötésen keresztül is megvalósulhat.

Az oligomerizációs reakció mellett lejátszódik az oligomerek kondenzációs reakcióval történő dimerizációja, valamint a direkt iniciálással lejátszódó oligomerizáció.

Az ezt követő kísérletsorozatban azt vizsgáltuk, hogy a kísérleti körülmények: a reakcióidő, a monomer:fenol arány, a báziskatalizátor mennyisége és minősége, valamint a hőmérséklet, milyen hatással vannak a reakcióra. A vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a reakcióidővel a polimerizációfok, a karbonát- és éterkötések aránya és a dimerizálódott oligomerek aránya maximumgörbe szerint változik. A monomer:fenol arány növelésével a polimerizációfok növekszik. A hőmérséklet és a bázis koncentrációjának növelésével a karbonátkötések valamint, a dimerizálódott termékek aránya csökkenthető. Különböző báziskatalizátorok alkalmazásával jelentősen befolyásolható az oligomerizációs reakció lefutása.

A propilén-karbonát oligomerizációját más fenolszármazékok alkalmazásával is megvalósítottuk és sikerült heterotelekelikus oligomereket előállítanunk.

### Iniciátorok és nukleofil adalékok hatása a hiperelágazásos polisztirol szintézise során

Témavezető:

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár, ELTE TTK, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai tanszék, tudományos osztályvezető, MTA KKKI, Polimerkémiai és Anyagtudományi Osztály

A tudományban és az iparban – rohamosan növekvő szerepük miatt – napjainkban jelentőssé vált az érdeklődés a hiperelágazásos polimerek iránt. A hiperelágazásos polimerek olyan makromolekulák, amelyekben lineáris láncszegmensek véletlenszerű kapcsolódásával nagyfokú elágazottsággal rendelkező molekulák jönnek létre. Ilyen módon nagy molekulatömegű, de viszonylag kis viszkozitású polimerek képződnek, melyek felületén nagyszámú funkció csoport foglalhat helyet.

E dolgozat témája egy olyan kísérletsorozat, melynek során az iniciátor és a nukleofil adalékanyag változtatásával vizsgáltuk a körülmények hatását hiperelágazásos polisztirol szintézisében. Az új – hiperelágazásos polimer előállítására eddig még nem alkalmazott – módszer lényege, hogy sztírol monomert alacsony hőmérsékleten, diklór-metán és hexán illetve diklór-metán és metil-ciklohexán oldószerek 40:60 V/V% arányú keverékében, alkalmas iniciátor-, nukleofil adalék- és  $\text{TiCl}_4$  koiniciátor jelenlétében karbokationos módon polimerizáltunk. A reakció során kétféle iniciátort: 2-klór-2-fenil-etánt (PhEtCl) és 2-klór-2,4,4-trimetil-pentánt (TMPCl), és négyféle nukleofil adalékot: tetrametil-etilén-diamint (TMEDA), 2,6-di-terc-butil-piridint (DtBP), dimetil-acetamidot (DMA) és DtBP/DMA keveréket alkalmaztunk. Az összes kísérlet során nagy elágazottsági fokú, nagy molekulatömegű polimert kaptunk. A vett minták analizésére gélpermeációs kromatográfiát (GPC) és NMR spektroszkópiát alkalmaztunk.

Eredményeink azt mutatják, hogy ennek az irodalomban még le nem írt módszernek az alkalmazása során mind a különböző iniciátorok, mind pedig a nukleofil adalékok eltérő eredményeket szolgáltatnak. Ezek a kísérletek lehetőséget biztosítanak a hiperelágazásos polisztirol szintéziséhez optimális körülmények megállapítására.

### Poli(poliizobutilén-metakrilát) polimakromer szintézise

Témavezető:

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár, tudományos osztályvezető, ELTE, TTK, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék, MTA Kémiai Kutatóközpont, Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály

A kváziélő karbokationos polimerizáció kiválóan alkalmas számos vinil monomer polimerizációjára. Ezeknek a folyamatoknak a kutatása során az utóbbi időben elért eredmények lehetővé teszik jól definiált szerkezetű szűk eloszlású polimerek előállítását.

Munkánk első lépéseként monofunkciós, vagyis egy reaktív végcsoporttal rendelkező poliizobutilént (PIB) állítottunk elő izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjával. Iniciátorként 2-klór-2,4,4-trimetilpentánt használtunk, mivel ez a vegyület alkalmas a láncnövekedés elindítására oly módon, hogy a monomerek kapcsolódása csak a keletkező karbokationhoz történjen. Alliltrimetil-szilánnal kvencselve a reakciót allil végű poliizobutilént nyertünk. Az allil végcsoportot hidrobórállással hidroxil csoporttá, majd ezt metakrilóil-kloriddal észterezve metakrilát végű poliizobutilént (PIB-MA) állítottunk elő. A kapott PIB-MA gélpermeációs kromatográfiával (GPC) meghatározott számátlag molekulatömege:  $M_n=1220$  és a polidiszperzitása:  $M_w/M_n=1,01$  lett.

A metakrilát végű PIB makromer előállítására azért volt szükség, mert a metakrilát csoport egy olyan végcsoport, amely további polimerizációra alkalmas, így gyökös homopolimerizációval polimakromert lehet előállítani. Az irodalomban mindezidáig le nem írt szintézist, a poli(poliizobutilén-metakrilát) előállítását kíséreltük meg. Kísérletünkben AIBN iniciátort, benzol oldószert, és hosszú reakcióidőt alkalmaztunk. Ezt követően a képződött termékhez inhibitort adtunk, majd ezt GPC-vel és  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiával analizáltuk. Az így kapott eredmények arra utalnak, hogy a PIB-MA makromonomer az alkalmazott körülmények között közel kvantitatíve nagy molekulatömegű polimakromerré alakult. Az ilyen anyagok várhatóan reológiai módosító anyagként, nanoszerkezetek összetevőiként, viszkozitásszabályozó olajadalékként stb. kerülhetnek felhasználásra.



### Allil végcsoportot tartalmazó mono- és difunkciós poliizobutilén szintézise kvázielő karbokationos polimerizációval és kvantitatív ózonolízise

Témavezető: Dr. Iván Béla,  
egyetemi magántanár, ELTE TTK, Kémiai Technológiai és Környezatkémiai  
Tanszék, tudományos osztályvezető, MTA KKKI, Polimerkémiai és  
Anyagtudományi Osztály

Az utóbbi években jelentősen megnőtt mind a tudományos, mind pedig az ipari érdeklődés a funkciós végcsoporttal rendelkező poliizobutilének (PIB) iránt. A kvázielő karbokationos polimerizáció lehetőséget nyújt előre meghatározott átlagos molekulatömegű és kívánt végcsoportokkal rendelkező PIB-ek szintézisére, melyek felhasználhatók mint olajadalekok, szerkezeti anyagok, illetve alapanyagok további makromolekuláris szerkezetek szintéziséhez.

Munkánk első fázisában izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációjával olefin végű poliizobutiléneket (mono- és difunkciós) szintetizáltunk direkt kvantitatív láncvégi funkcionálizálással. Funkcionalizálószerként allil-trimetilszilánt használtunk. A reakció 1-propén (allil) láncvéget eredményezett.

Vizsgáltuk ennek a végcsoportnak a továbbalakíthatóságát, elsősorban oxo csoport kialakításának a lehetőségét. Megkíséreltük a szintetikus szerves kémiai gyakorlatban ismert ózonidos átalakítást az általunk előállított allil végű poliizobutilénekre alkalmazni. Kísérletsorozatot végeztünk, hogy megállapítsuk az ózonolízis termékösszetételének idő és hőmérsékletfüggését. Az ózonidos lebontás folyamatát spektroszkópiai ( $^1\text{H-NMR}$ , FTIR) és kromatográfias (GPC) módszerekkel követtük.

A polimer láncvég átalakítására az előző dolgozatunkban bemutatott és jelenlegi eredményeink azt mutatják, hogy a kettőskötést tartalmazó poliizobutilén ózonolízissel kvantitatíve átalakítható. A reakció ózonid, kis mennyiségben karboxil és aldehid típusú intermedierje izolálható, melyek ismert reakciókkal tovább módosíthatók. Mostani munkánk során oxidációval, melegítés közben karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilént állítottunk elő. A karboxil végcsoportot kvantitatíve és 100%-ban tartalmazza a poliizobutilén. Tudomásunk szerint a szakirodalomban ez az általunk kidolgozott új eljárás még nincs leírva.

Difunkciós (telekelikus) PIB-t is előállítottunk, és vizsgáltuk az ózonolízis hatását a molekulatömeg változására, amely az iniciátor bomlásából származik. Kikísérleteztük azokat a körülményeket, amelyek során ez a nem kívánt melléreakció elkerülhető.

### Olefin végcsoportot tartalmazó poliizobutilének szintézise kvázielő karbokationos polimerizációval és kvantitatív ózonolízisük

Témavezető: Dr. Iván Béla,  
egyetemi magántanár, ELTE TTK, Kémiai Technológiai és Környezatkémiai  
Tanszék, tudományos osztályvezető, MTA KKKI, Polimerkémiai és  
Anyagtudományi Osztály

Az utóbbi években jelentősen megnőtt mind a tudományos, mind pedig az ipari érdeklődés a funkciós végcsoporttal rendelkező poliizobutilének iránt. A kvázielő karbokationos polimerizáció lehetőséget nyújt előre meghatározott átlagos molekulatömegű és kívánt végcsoportokkal rendelkező poliizobutilének szintézisére, melyek felhasználhatók többek között mint olajadalekok, szerkezeti anyagok, illetve alapanyagok további makromolekuláris szerkezetek szintéziséhez.

Munkánk első fázisában izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációjával kétféle olefin végű poliizobutilént szintetizáltunk direkt kvantitatív láncvégi funkcionálizálással. Az egyik esetben 1,1-difenil-etenil, a másikban pedig allil-trimetilszilánt használtunk. Az első reakció 1,1-difenil-etenil, a második pedig 1-propén (allil) láncvéget eredményezett.

Vizsgáltuk ezeknek a végcsoportoknak a továbbalakíthatóságát, azaz további kívánt végcsoportok szintézisének, elsősorban oxo csoportok kialakításának a lehetőségét. Az ilyen csoportokat tartalmazó poliizobutilének, például kenőolaj adalékanyagként alkalmazhatók. Megkíséreltük a szintetikus szerves kémiai gyakorlatban ismert ózonidos lebontást az általunk előállított olefin végű poliizobutilénekre alkalmazni. Az ózonidos lebontás folyamatát spektroszkópiai módszerekkel (pl.:  $^1\text{H-NMR}$ , FTIR) követtük.

A polimer láncvégek átalakítására az irodalomban ezzel az eddig még le nem írt módszerrel kapott eredményeink azt mutatják, hogy a kettőskötést tartalmazó poliizobutilén szobahőmérsékletű ózonolízissel kvantitatíve átalakítható. Az allil végű poliizobutilén esetében a reakció ózonid típusú intermedierje izolálható, és ez ismert reakciókkal tovább módosítható. Kvantitatív redukcióval például aldehid láncvéget tartalmazó poliizobutilént szintetizáltunk. Kísérleteket folytattunk más típusú végcsoportok kialakítására is (pl.: karboxil-csoport). Az ózonid végcsoportot tartalmazó poliizobutilén oxidációjával karboxil végcsoportot is tartalmazó PIB szintetizáltunk. A 1,1-difenil-etenil végű polimer esetében az ózonolízis kvantitatív átalakulást eredményezett PIB-COOH-va.

### Ammónium-polifoszfát alapú felhabosodó égésgátló rendszerek vizsgálata

Témavezető:

Dr. Marosi György, egyetemi docens, BME, VEK, Szerves Kémiai Technológia Tanszék

A műanyagok alkalmazási területeinek jelentős részénél alapvető követelmény a termékek csökkent éghetősége, esetleg teljes égésgátltsága.

Kísérleti munkám célja az volt, hogy a felületmódosítás módszereinek alkalmazásával, és hatékonyságnövelő komponensek beépítésével hozzájáruljak olyan stabil és hatékony halogénmentes égésgátló adalékrendszer kialakításához, amely egyszerű technológiával kedvező áron előállítható, és bizonyos területeken drága műszaki műanyagok helyettesítésére alkalmas.

A stabilitás javítása érdekében kétféle felületmódosítási módszert dolgoztam ki: hidrofób réteget alakítottam ki a polifoszfát felületén, illetve stabilizáló molekularészt építettem be. A stabilizáló adalékok megkötődését XPS vizsgálattal bizonyítottam, a hidro-termikus stabilitás javulását pedig termogravimetriás és konduktometriás vizsgálatokkal támasztottam alá.

A hatékonyság növelése érdekében az égésgátló adalékokat szinergetikus hatású segédanyagokkal kombináltam. A lángállóság növekedését éghetőségi vizsgálatokkal (oxigénindex, UL 94) mutattam ki.

### Aszimmetrikus telekelikus polisztirol szintézise kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval

Témavezető: Dr. Iván Béla, tudományos osztályvezető, egyetemi magántanár

A kvázielő polimerizációs folyamatok a kutatások legfrissebb eredményei szerint a makromolekula-tervezés leghatékonyabb eszközei. A kvázielő folyamatokon belül az 1995-ben felfedezett atomátadásos gyökös polimerizáció (ATRP) jelentősége annak köszönhető, hogy igen nagyszámú monomerre alkalmazható, és termékként viszonylag szűk molekulatömeg-eloszlású és jól definiált szerkezettel rendelkező polimer kapható.

Kísérleteink során három új iniciátormolekula alkalmazása révén sztírol kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációjával megkíséreltük a makromolekulák mindkét végén funkciós csoportot tartalmazó, ún. aszimmetrikus telekelikus polisztirol előállítását. A következő iniciátorokkal végeztük a kísérleteinket: etil-2-brómpropionát, terc-butil- $\alpha$ -brómizobutirát és metil- $\alpha$ -brómizobutirát. Ennek köszönhetően három különböző, az iniciátor alkilcsoportjának megfelelő funkciós csoportot sikerült beépíteni a polimerbe, melynek másik végén az iniciátortól származó brómatom helyezkedik el. Második lépésként a láncvégi brómatomot cseréltük le a terc-butil-izobutirát kezdő csoporttal rendelkező polimereken. Ehhez allil-trimetilszilánnal karbokationos reakcióval módosítottuk az 1-bróm-1-feniletill végcsoportot, és így allilcsoportot építettünk be a makromolekulákba.

Az iniciátoroktól eredő funkciós csoportokat, valamint a végcsoport-módosítás során beépített allilcsoport jelenlétét a polisztirol molekulákban  $^1\text{H-NMR}$  módszerrel ellenőriztük. A spektrumok elemzése során megállapítottuk, hogy a végcsoport módosítás kvantitatíve zajlott le, és a savas reakciókörülmények hatására a terc-butill csoport lehasadt a molekula másik végéről. Így azon túl, hogy az iniciátorként alkalmazott molekulákat az irodalom szerint mi használtuk először sztírol kvázielő atomátadásos polimerizációjára, sikerült olyan új polisztirol szintetizálnunk, melynek egyik végén izovajsav-csoport, a másik végén pedig allilcsoport található.

### Új iniciátor és kontroll lehetőségek a sztírol kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációjában

Témavezető:

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár, ELTE TTK, Kémiai Technológiai és Környezetkémiai tanszék, tudományos osztályvezető, MTA KKKI, Polimerkémiai és Anyagtudományi Osztály

Dolgozatom a sztírol gyökös polimerizációjának körülményeivel foglalkozik. Vizsgálódásaim során az iniciátor, az oldószer illetve a katalizátor polimerizációra kifejtett hatásait tanulmányoztam.

A kísérleti anyag egy általam végzett, nyolc plussz öt kísérletből álló kísérletsorozat, ahol is vizsgáltam a fenti tényezők együttes illetve egymaguk által okozott behatásait. A vizsgálatok közben felmerült egy esetleges új –irodalomban nem szereplő– iniciáló hatású molekula iniciátorként való szerepeltetése. Az öt kísérletből álló kísérletsorozat a fenti sejtést volt hivatva tisztázni.

A vizsgált polimerizáció a sztírol polisztirolt eredményező kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációja; a vizsgált oldószer a xilol, mint lehetséges közeg a polimerizációhoz; a katalizátor egy –gyökös polimerizációnál megszokott módon– réz-klorid 2,2 bipyridil komplex. Iniciátorként 2-klór-2,4,4-trimetil-pentánt (továbbiakban: TMPCl) alkalmaztam. A TMPCl iniciáló hatása már ismeretes volt más –például karbokationos– mechanizmusú polimerizációknál, de gyökös iniciátorként való alkalmazására eddig nem került sor.

A minták analízise gélpermeációs kromatográfiával (GPC) illetve NMR spektroszkópiával történt.

A kapott eredmények arra engednek következtetni, hogy az oldószerként használt xilol csökkenti a polimerizáció hatásfokát. További eredmény, hogy amennyiben a katalizátorként alkalmazott komplexből kihagyjuk a bipyridilt (vagyis CuCl „egyedül” van jelen), akkor a polimerizáció hatásfoka drasztikusan csökken. A harmadik –és egyben legmeglepőbb– eredmény, hogy a TMPCl alkalmazhatónak látszik gyökös iniciátorként.

### Amfifil Kotérhálók

Témavezető: Dr. Iván Béla, egy. Magántanár, ELTE TTK Kémiai technológia és környezetkémiai tanszék, MTA KKKI

Az irodalomból áttekintő összefoglalást készítettünk az amfifil kotérhálókról, melyben részletesen tárgyaljuk tulajdonságaikat (morfológia, felületi sajátságok, biokompatibilitás, mechanikai tulajdonságok, duzzadási viselkedés, gyógyszerkibocsátás). Összegzést készítettünk az eddig előállított amfifil kotérhálókról, feltüntetve szintézisük leglényegesebb jellemzőit. A kísérleti részben részletesen leírjuk egy általunk előállított amfifil kotérháló (poli(metakrilsav)-*l*-poliizobutilén) szintézisének menetét. Ezt a térhálót, illetve komponenseit több analitikai módszerrel vizsgáltuk (<sup>1</sup>H-NMR, GPC, elemanalízis, duzzasztási kísérletek, DSC, TG), ezek eredményeit kiértékeljük és értelmeztük. Az eredmények az előzetes feltételezésekkel összhangban voltak: kimutattuk, hogy valóban sikerült egy olyan kotérhálót létrehozunk, melyben a poli(metakrilsav) és a poliizobutilén szegmensek kovalensen kötődnek egymáshoz, és amely ezáltal az amfifil kotérhálókra jellemző különleges morfológiai, mechanikai, és duzzadási tulajdonságokkal rendelkezik.

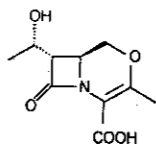
### Várhatóan $\beta$ -laktamázgátló hatású kondenzált $\beta$ -laktámok sztereoselektív szintézise

Témavezető:

Dr. Nyitrai József, egyetemi tanár, BME Vegyész. Kar, Szerves Kémia Tanszék

A  $\beta$ -laktám gyűrűt tartalmazó antibiotikumok karrierje Fleming 1929-es közismert felfedezésével kezdődött. A penicillinek kezdeti vezető szerepüket mára más  $\beta$ -laktám vegyületeknek adták át rezisztencia kialakulása miatt. A kutatások ezért egyrészt újabb, stabilisabb, antibakteriális aktivitást mutató vegyületek kifejlesztésére irányultak, másrészt a  $\beta$ -laktamáz-enzim inhibitorainak előállítására. Kiemelkedően jó hatásúnak találták a tienamicint, mely szélesspektrumú antibiotikum és  $\beta$ -laktamáz enzimmel szemben viszonylag stabil.

Az általam előállítani kívánt vegyület egyaránt tartalmazza a tienamicin hidroxietil oldalláncát és a 2-izoxacefémvázat. Ez utóbbi vegyületcsalád néhány tagja mindkét hatást mutatja. Ezért antibakteriális és/vagy  $\beta$ -laktamázgátló hatás fellépése lehetséges.



2-Izoxacefémváz szintézisére ismert eljárások a mi esetünkben nem voltak alkalmazhatóak, mert csak 7-es helyzetben aminocsoportot tartalmazó vegyületek (vagy azok acilezett származékainak) előállítására alkalmasak, és racém vegyületekhez vezetnek. Ezért új eljárás kidolgozása volt szükséges. Bizonyítani kívántuk, hogy a kifejlesztett eljárás általánosan alkalmazható, és igazolni, hogy bármelyik sztereoizomer előállítható ezen a módon megfelelő konfigurációjú királis kiindulási anyagot választva. Feladatomból D-treoninból indulva előállítani a fenti termék egyik sztereoizomerjéhez vezető kulcsintermediert, melynek térszerkezete egyértelműen meghatározza a végtermékét. A kapott termékek enantiomertisztaságát optikai forgatásméréssel, valamint az egyik intermediert termék kristályainak röntgendiffrakciós vizsgálatával igazoltuk. A reakciósor megerősíti azt a sejtést (mely eddig csak az alanin esetén volt bizonyítva), hogy az aminosavak aminocsoportja más esetekben is retencióval cserélhető le halogénre.

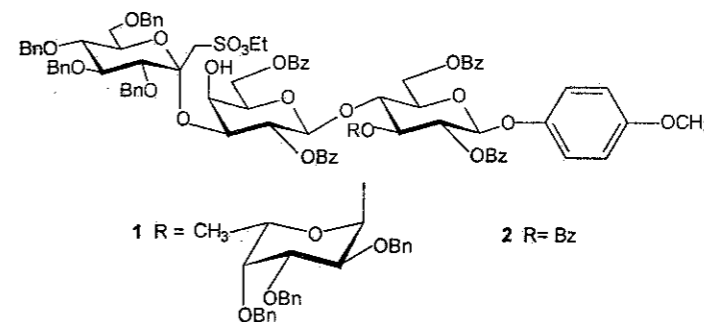
### Szénhidrát ligandumok szulfonsav analógjainak szintézise

Témavezetők:

Dr. Lipták András, kutatócsoportvezető, MTA-DE, Szénhidrátkémiai Kutatócsoport  
Dr. Borbás Anikó, tud. főmunkatárs, MTA-DE, Szénhidrátkémiai Kutatócsoport

Az 1990-es években a fehérje-szénhidrát kölcsönhatások vizsgálata során kerültek a kutatók érdeklődésének előterébe a sejtadhéziós molekulák családjába tartozó szelektinek és a szelektinek oligoszacharid liganduma a szialil Lewis X tetraszacharid ( $sLe^X$ ), amely egy szialsavval ill. fukózzal glikozilezett N-acetil glükózamin. A szelektin- $sLe^X$  kölcsönhatásnak fontos szerepe van autoimmun megbetegedések, rákos elváltozások kialakulásában. A  $sLe^X$  aktív kötőhelyeinek feltérképezése után indultak meg az analóg vegyületek szintézisére, szelektin-antagonista szerek előállítására irányuló kísérletek.

További jelentős eredmény a glikokonjugátumok vizsgálatában az a felismerés, hogy a gyomorfekély kialakulása részben bakteriális eredetű. A betegség létrejöttében a *Helicobacter pylori* nevű baktérium játszik szerepet, amely a gazdasejt felületén levő szénhidrát ligandumokhoz kötődik, ezek egyike a 3' pozícióban szialilezett laktóz. *Helicobacter pylori* receptor antagonisták szerek előállításával a gyomorfekély gyógyszeres kezelésére nyílna lehetőség.



Mindkét említett fehérje-szénhidrát kölcsönhatás kialakulásában döntő szerepe van a szialsav jelenlétének. Kutatócsoportunk célul tűzte ki a  $sLe^X$  tetraszacharid és a 3'-szialilezett laktóz szulfonsav analógjainak szintézisét. Az elgondolást motiválta az a tény, hogy a szulfonsavak a megfelelő karbonsavnál erősebb savak, így ezen analógoktól nagyobb biológiai aktivitás várható. Munkám során többek között egy szelektin-antagonista (1) és egy *Helicobacter pylori* receptor-antagonista (2) vegyületet állítottam elő:

### Új fluorofil vegyületek tervezése és szintézise

Témavezető  
Dr. Rábai József

A fluoros kétfázisú kémia (FBC) bevezetése óta egyre növekvő figyelmet élvez, ami azzal magyarázható, hogy koncepcionálisan új megoldást kínál katalizátorok és reagensek visszanyerésére, immobilizálására. Ezekben az eljárásokban a perfluorozott szénhidrogének különleges tulajdonságai fontos szerepet játszanak.

A "fluoros" kifejezés a "vizes" kifejezéssel analóg, magas fluortartalmú vegyületre utal. Fluoros oldószerek szerves oldószerekkel gyakran két folyadékfázist alkotnak, mely magasabb hőmérsékleten egyetlen fázissá válik. A jelenség lehetővé teszi a reakciók homogén körülmények közötti lejátszódását, és a termékek és a katalizátorok egymástól való elválasztását.

Az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén megfigyelték, hogy fluorofil vegyületek hatékony szintézise hosszabb perfluoralkil-láncok és a legrövidebb perfluoralkillánc (trifluorometil) egyidejű alkalmazásával valósítható meg. Az ilyen módon kapott  $(Rf)_x(CF_3)_yL$  típusú vegyületek viszonylag kisebb móltömeggyarapodás mellett megfelelő fluoros megoszlási hányadossal és oldhatósággal rendelkeznek.

Diákköri munkám újabb fluoros modellvegyületek szintézisére és fázispreferenciájuk meghatározására irányult. Ezen belül trifluorometil-csoportban dús, illetve rövid perfluoralkil-láncot tartalmazó szubsztituensek (pl.  $(CF_3)_3CO$ ,  $CF_3O$ ,  $CF_3S$ ,  $(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2N$ , stb) beépítésére alkalmas reagenseket és eljárásokat dolgoztam ki. Valamennyi előállított vegyületet jellemeztem, és meghatároztam a fluorofilitásukat. Összehasonlító fluorofilítási vizsgálatokat végeztem hasonló szerkezetű vegyületekkel.

Az általam előállított vegyületekkel bővített fluorofilítási-adatbázisra épülő, a fázispreferencia és a molekulaszervezet közötti összefüggést leíró QSPR modell várhatóan segíteni fogja újabb fluorofil katalizátorok, ligandumok és reagensek hatékony tervezését és szintézisét.

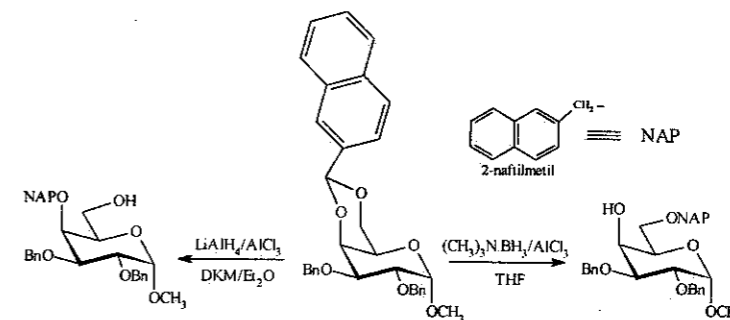
### Glikozidok 2-naftilmetilén-acetájlainak szintézise és hidrogenolitikus átalakításuk 2-naftilmetil-(NAP)éterekké

Témavezető:

Dr. Lipták András, kutatócsoportvezető, MTA-DE, Szénhidrátkémiai Kutatócsoport

Az acetál védőcsoportok rendkívül fontosak a szénhidrátkémiában, mivel a polifunkciós cukor molekulán egyszerre két szabad hidroxil-csoport védelme valósul meg. Ugyanakkor az acetálgyűrű mindkét oxigénatomja irányából támadható különböző reagensekkel, s így kétféle regioizomer származék állítható elő. Az acetálgyűrűk tagozatától függően az acetálcépző reagensek dioxán és dioxolán típusú gyűrűket alkothatnak. Ezen gyűrűs acetálok redukív nyitásakor különböző szubsztituált cukrokhoz juthatunk: az egyik OH-csoport felszabadul, a másik éterrel védett. A 4,6-benzilidén-acetálok esetében a dioxán gyűrű szelektív, redukív nyitásának iránya függ az alkalmazott reagenstől, s így a 4-O-benzil-éter/6-OH vagy a 6-O-benzil-éter/4-OH származékot kapjuk. A dioxolán típusú benzilidén-acetáloknál a gyűrűnyitás irányát az acetálos szénatom konfigurációja szabja meg.

Az irodalomban eddig még ismeretlen 2-naftilmetilén-acetálokkal védett cukorszármazékokat állítottunk elő acetálcserés reakcióval, majd megvizsgáltuk hidrogenolízisüket. Az acetálcépzés minden esetben kiváló hozammal működött és a gyűrűnyitás szelektivitása teljesen megegyezett a benzilidén-acetálok esetében tapasztaltakkal. A 2-naftilmetilén-acetál hidrogenolízise szelektíven végrehajtható benzilidén-acetál jelenlétében is. A 2-naftilmetilén-acetálból nyerhető 2-naftilmetil-(NAP)éter a legtöbb szénhidrátkémiában alkalmazott védőcsoport mellől eltávolítható szelektíven, gyorsan és egyszerűen: oxidatív úton DDQ-val, valamint redukív úton katalitikus hidrogénezéssel.



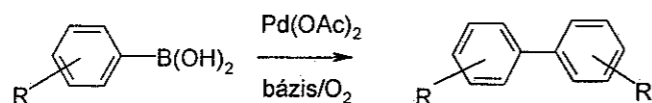
Irodalom: A. Lipták, A. Borbás, L. Jánossy, L. Szilágyi, Tetrahedron Letters 2000, 41, 4949

### Axiálisan királis vegyületek enantioszelektív szintézise

Témavezető:

Kotschy András, adjunktus, ELTE, TTK, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

A természetben uralkodó, négy különböző szubsztituenst hordozó szénatom környezetében kialakuló kiralitás mellett mind az alkaloidok körében, mind a szintetikus vegyületek között elterjedt az egyszeres kötés gátolt rotációján (atrop izoméria) alapuló úgynevezett axiális kiralitás. A jelenség elsősorban az *orto*-helyzetben nagy térkitöltésű szubsztituenseket hordozó biarilvegyületekre jellemző. Ezen vegyületek jelentőségét elsősorban ligandumként való alkalmazásuk adja aszimmetrikus szintézisekben.



A biaril származékokat általában az aromás részletek keresztkapcsolásával állítják elő, de a szimmetrikus biarilvegyületekhez egy, a közelmúltban megjelent közlemény alapján<sup>1</sup> boronsavak homokapcsolásával is eljuthatunk. A palládium(II)sók jelenlétében szobahőmérsékleten, oxidatív környezetben (levegőn) lejátszódó folyamatot általában jó kitermelés jellemzi. Célunk a folyamat enantioszelektív változatának kifejlesztése volt, amelyet egy közelmúltban megjelent közlemény alapján<sup>2</sup> királis ligandumok alkalmazásával kívántunk elérni. A dolgozatban és előadásban ez irányú kísérleteinkről számolunk be.

#### Hivatkozások

[1] K.A. Smith *et al.* *Synlett* **1997**, 131.

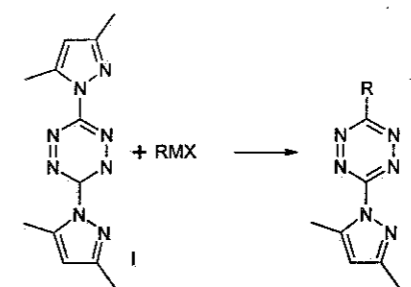
[2] A.N. Cammidge, K.V.L. Crépy *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **2000**, 1723.

### Új tetrazinszármazékok előállítása fémorganikus reagensek alkalmazásával

Témavezető:

Kotschy András, adjunktus, ELTE, TTK, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

A tetrazinszármazékokat elterjedten alkalmazzák fungicidként, baktericidként, peszticidként, fémkomplexek ligandumaként, robbanóanyagként, valamint cikloaddíciós készségét kihasználva szintetikus intermedierként heterociklusos vegyületek előállítására<sup>1</sup>. A tetrazinszármazékok előállítását célzó eddig ismert eljárások, és ezáltal ezen vegyületek szélesebb körű alkalmazásának egy komoly gátja, hogy a szerves helyettesítőket aszimmetrikus elrendezésben tartalmazó tetrazinok előállítására csak korlátozottan alkalmasak.



Célunk olyan szubsztitúciós eljárás kifejlesztése volt, melyben az egyszerűen hozzáférhető 3,6-bisz-(3,5-dimetilpirazolil)-[1,2,4,5]tetrazin<sup>2</sup> (I) pirazol részletét fémorganikus reagens (RMX) alkalmazásával valamilyen szén-nukleofilra cseréljük (II). A tervezett reakcióút előnye, hogy a belépő szerves csoport nukleofil jellege a fématom megfelelő megválasztásával széles skálán változtatható.

A dolgozat és az azt kísérő előadás ezirányú kísérleteink eredményeit mutatja be.

#### Hivatkozások

[1] J. Sauer, 1,2,4,5-Tetrazines in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*. (Eds. A.R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Scriven), Vol. 6., pp. 902-955, Pergamon, 1996.

[2] Választásunk azért esett I-re, mert egyszerűen előállítható és készségesen reagál heteronukleofilekkel: C. Glidewell, P. Lightfoot, B.J.L. Royles, D.M. Smith *J.Chem.Soc. Perkin Trans.2.* **1997** 1167.

### Sejtadhéziós Peptidszármazékok Szintézise

Témavezető:

Süliné Dr. Vargha Helga, tudományos főmunkatárs, ELTE-TTK, Szerves Kémiai tanszék

A sejt-sejt és a sejt-mátrix közötti adhéziós kölcsönhatásoknak, amelyeket különböző receptorok közvetítenek, fontos szabályozó szerepük van a fiziológiai folyamatokban. Ha ezekben a szigorúan szabályozott folyamatokban működési hiba lép fel, akkor az kóros elváltozásokat idéz elő. Rosszindulatú daganatos megbetegedések esetén a sejt felszíni integrin receptorcsalád tagjai közül az  $\alpha_5\beta_1$  és az  $\alpha_v\beta_3$  receptorok fokozott expressziója figyelhető meg.

Munkám célja olyan citosztatikummal kombinált peptidszármazékok előállítása volt, amelyek feltehetőleg szelektíven kötődnek a rákos megbetegedésekben szerepet játszó sejt felszíni receptorokhoz és így módon célzottan pusztítják el a daganatos sejteket.

Az irányított daganatgátló hatás elérése céljából olyan rövid peptidszekvenciákat választottam ki, melyek az  $\alpha_5\beta_1$  illetve az  $\alpha_v\beta_3$  integrinokhoz specifikusan kötődnek és alkalmasak arra, hogy citosztatikummal kombinálva a daganatos sejt elpusztításával illetve az angiogenezis gátlásával megakadályozzák a tumor továbbfejlődését.

A receptorokhoz való kötődésért az RGD (Arg-Gly-Asp) szekvencia a felelős. A ligandum kötődésének szelektivitását az RGD-t követő aminosavak befolyásolják.

Az általam fág-tárakból kiválasztott peptidek közül az *Val-Arg-Gly-Asp-D-Phe* az  $\alpha_v\beta_3$  integrin receptorhoz, míg az *Arg-Gly-Asp-Leu-Gly* az  $\alpha_5\beta_1$  integrin receptorhoz kötődik szelektíven. A peptideket a szilárd fázisú peptidszintézis módszerével amid és acetilézett amid formában állítottam elő.

Citosztatikumként a biológiai alkilezőszerek közül a melfalánt és a klorambucilt választottam, mivel ezek viszonylag könnyen hozzákapszolóhatók a peptidek aminoterminálisához. Kidolgoztam ezen citosztatikumoknak peptidekhez történő kapcsolását, valamint az optimális eljárást tisztításukra.

### Opioid analóg peptidalkoholok szintézise és biológiai hatása

Készítette: Kocsis László V. éves vegyész

Készült: ELTE-MTA Peptidkémiai Tanszéki Kutatócsoportjában

Témavezető: Dr. Orosz György tudományos főmunkatárs

A peptidalkoholok előállításának ötletét az enkefalin sorozatban előállított 2-D-alanil-4-N-metil-fenilalanil-5-glicinol enkefalin, vagy triviális nevén a DAMGO adta. Az endomorfint csak néhány éve ismerik, így az endomorfín analógok sorában, még nem állítottak elő C-terminális alkohol végű peptideket. A szintézisek kiindulási alapvegyületei az endomorfín-1 (YPWF-NH<sub>2</sub>), az endomorfín-2 (YPPF-NH<sub>2</sub>), valamint egy nociceptin analóg (Ac-RYYRIK-NH<sub>2</sub>) volt. Ezt a peptidet Dooley és munkatársai kombinatorikus kémiai módszerekkel állították elő. A nociceptin analógok sorában semmilyen irodalmi előzmény nem volt fellelhető peptidalkoholok hatásosságára.

Irodalmi eljárások felhasználásával, és módosításával előállítottam a szükséges védett aminoalkoholokat. A peptidalkoholokat szilárdfázisú peptidszintézissel állítottam elő 2-klór-tritil-klorid gyantán, Fmoc-technikát alkalmazva.

Az aminoalkoholok felkapcsolását optimalizáltam a legeredményesebbnek a THF/piridin és a DMF/piridin rendszerek bizonyultak. Ugyancsak optimalizáltam az aminoalkoholok és a peptidalkoholok hasítását a gyantáról, ennek eredményeként sikerült a peptidalkoholokat védett formában lehasítani a gyantáról.

Az előkísérletek után előállítottam a három kiindulási vegyület C-terminális alkohol analógiát. A peptidalkoholok előállítása és szerkezetigazolása után azok biológiai vizsgálatára került sor. Ennek során az endomorfín alkoholoknál a kiindulási vegyületekhez képest egy jelentős szelektivitásváltozást tapasztaltam, míg a nociceptin analógnál sikerült egy kiváló kötődési állandókkal rendelkező teljes antagonistát előállítanom.

Ivana N. Kristic, 5<sup>th</sup> year student of chemistry  
University of Novi Sad (UNS)  
Újvidéki Egyetem

### Synthesis and Chemical Transformation of 3 $\beta$ ,17 $\beta$ -Dihydroxy-17 $\alpha$ -phenyl-16-oximino-5-Androstene

Supervisors:

Prof., Katarina Penov Gasi, UNS, Institute of Chemistry,  
M. Sc., Srdan Stojanovic, UNS, Institute of Chemistry.

Androgenic hormones promote male characteristic, but also influence hormone dependent diseases and cancer expansion. Derivatives of 5-androstene (androgenic hormone) have long been known as compounds with biological activity. These derivatives can exhibit different antihormonal activities, for example, inhibition of some enzymes involved in steroidogenesis.

The starting material in the synthesis was dehydroepiandrosterone-acetate(1) which was transformed to 3-hydroxy-16-oximino-5-androstene-17-one(2) according to the known procedure. The regioselective nucleophilic addition of phenyllithium at the C-17 keto group of compound 2, at the temperature of -10 °C, in a mixture of absolute diethylether and absolute tetrahydrofurane as solvent, yielded 3 $\beta$ ,17 $\beta$ -dihydroxy-17 $\alpha$ -phenyl-16-oximino-5-androstene(3) (79.45 %). Compound 3 was subjected to the reaction of Beckmann fragmentation with the aim of preparing new *D-seco* derivatives. Fragmentation was carried out in four different ways with the aim to examine how percentage of *D-seco* product on some reaction conditions:

1. With titanium(III)chloride in acidic medium(HCl) in ethanol as solvent, the result being 3 $\beta$ -hydroxy-17-phenyl-16-nitrile-16,17-*seco*-5-androstene-17-one(4, 75.60 %)
2. With p-toluenesulphonyl chloride in absolute pyridine as solvent, yielding also *D-seco* derivative 4 (58.90 %)
3. With the aid of acetic acid anhydride in absolute pyridine as solvent 3 $\beta$ -acetoxy-17-phenyl-16-nitrile,17-*seco*-5-androstene-17-one(5, 79.2 %) was obtained, and by its further basic hydrolysis (potassium hydroxide in methanol as solvent) transformed into 3 $\beta$ -hydroxy-17-phenyl-16-nitrile-16,17-*seco*-5-androstene-17-one(4, 75,79 %)
4. With the aid of potassium-*tert*-butoxide in *tert*-butanol as solvent resulting in *D-seco*-derivative (4, 63,42 %)

It can be concluded that the fragmentation of the *D*-ring of compound 3 using titanium (III) chloride in acidic medium is a suitable method to synthesize the corresponding *D-seco*- derivative (4)

The structures of the newly synthesized compounds were determined by IR, NMR, and MS spectroscopy. We have postulated and described the mechanism of transformation of compound 3 into 3 $\beta$ -acetoxy *D-seco*- derivative 5 with anhydride, as a special case of the Beckmann fragmentation.

Compounds 3 and 4 (50  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) were tested on anti-aromatase activity, according to the known method, in the presence of the substrate concentration of testosterone(0.05  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ), whereby the source of aromatase was the denucleated fraction of the female rat ovarium pretreated by the serum of pregnant mare. Compound 4 exhibited some anti aromatase activity(36.19  $\pm$  7.39%), proving that 5-androstene derivatives have anti androgenic activity.

Szabó Andrea, V. évf. vegyész hallgató  
Újvidéki Egyetem, TTK

### Study of the Esterification Reactions of Bile Acids

Témavezető:

Dr. Vera Cirin-Novia, egyetemi tanár, ÚE, TTK, Kéiai Intézet

Bile acids, among them cholic and deoxycholic acids as most widespread ones, represent the starting compound in the synthesis of corticosteroidal hormones. The first two stages in these synthesis involve most often the reactions of esterification acetylation. In conventional procedures, both of these reactions last 24 h, so that shortening of the reaction time would be of great practical importance.

With the aim of reducing the reaction time we studied the reaction of esterification of the carbonyl function in the side chain of two chosen bile acids(cholic and deoxycholic), using microwaves as an additional co.catalyst in the acid catalyzed reaction.

Bile acid (0.25 mmol) was dissolved in absolute ethanol(3.0 ml) in the presence of p-toluene sulphonic acid(0.06 mmol) and the action of microwaves(350 W). The reaction lasted about 4 min and the yields were 80.2 % and 81.0 % for methyl cholate and methyl deoxycholate respectively. Thus, in the modified method the reaction time was decreased by 60-80 times and the yields were comparable with those obtained by conventional procedure.

The other reaction studied in this work was the „one-pot” procedure of the carboxyl group esterification and acetylation of cholic acid and deoxycholic acid using various alkyl acetates in the presence of catalytic amounts of p-toluene sulphonic acid and water, along with the co-catalytic action of microwaves. The reaction mixture of the bile acid (0.25 mmol), alkyl acetate (3.0 ml), p-toluene sulphonic acid(0.06 mmol) and water(1 drop) was treated in the microwave oven using power in the range of 360 - 600 W in the interval from 10 to 90 min. The yields of acetyl esters of bile acids were 50-86 % and the reaction time was reduced 250 times.

Structures of the synthesized compounds were confirmed by recording <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectra.



Cosmina Andrasescu, III. évf. vegyész hallgató  
West University of Timisoara (WUT)  
Temesvári Nyugat Egyetem

ORGA11

### Polyesterification Reaction of Adipic Acid with Diols

Témavezető:

Lect. Ing. Dorina Modra, WUT, Department of Organic Chemistry  
Prof. Dr. Remus Nutiu, WUT, Department of Organic Chemistry

A series of studies of uncatalyzed and catalyzed polyesterification experiments have been investigated using different glycols at different temperatures. The experimental results for uncatalyzed reaction agreed quite well with the kinetic equation as proposed by *P. I. Flory*. In the article, the reaction rate of catalyzed and uncatalyzed polyesterification using different glycols was compared, and the effect of different temperatures and catalyst levels was discussed. We observed that the reaction rate constant decreases in the following order for both catalyzed and uncatalyzed polyesterification:

1,6-hexanediol > 1,4-butanediol > diethyleneglycol > ethyleneglycol

**Szerves kémia B**

### A benzol gyűrűs éterekkel történő, trifluormetánszulfonsavval katalizált Friedel–Crafts alkilezése

Témavezető:

Dr. Molnár Árpád, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék

A Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén régóta vizsgálják diolok és gyűrűs éterek különböző elektrofil katalizátorokkal kiváltható reakcióit. Az utóbbi években ugyanakkor több vizsgálatot végeztek Friedel–Crafts-reakciókkal kapcsolatban is. Tanulmányozták például egyszerű aromás vegyületek (benzol, toluol, xilolok) diolokkal végzett Friedel–Crafts-alkilezését trifluormetánszulfonsav jelenlétében. A legutóbbi idők irodalmát tanulmányozva ugyanakkor az is megállapítható, hogy ezt a savat a nagyon kiterjedten használják változatos kémiai szintézisekben.

A fentiek alapján racionális lépésnek tűnt a Friedel–Crafts-alkilezésekkel kapcsolatos vizsgálatokat a gyűrűs éterekre is kiterjeszteni. Ennek megfelelően célul tűztük ki benzol oxiránokkal, oxetánokkal és oxolánokkal végezhető alkilezésének tanulmányozását trifluormetánszulfonsav jelenlétében. Konkrétan a molekulaszervezet és a sűrűség szelektivitásra gyakorolt hatását kívántuk megismerni.

A reakciókat egyszerű keverős készülékben, inert atmoszféra (Ar) alatt végeztük. A reakcióelegy termékösszetételének meghatározását, valamint a termékazonosítást műszeres vizsgálatokkal végeztük (GC, GC–MS, NMR, IR).

Eredmények:

Az alkalmazott savak (TFSA, TFA, TFSA/TFA keverék) jelenlétében gyűrűs éterekkel – szerkezetüktől és reakciókörülményektől függően – végrehajtható a benzol alkilezése.

Az oxiránok átalakulása során jelentős mértékben oligomerizáció játszódik le, így az alkilezéssel nyert termékek hozama viszonylag alacsony (50 % alatti). A metiloxirán és ciklohexén-oxid reakciója során magas szelektivitással kétszeres alkilezés eredményeként a megfelelő diszubsztituált difenilszármazékok képződnek. A sztirol-oxid TFSA/TFA jelenlétében nagyon alacsony hozammal ad alkilezett termékeket, míg TFA jelenlétében trifluoracetátok képződnek.

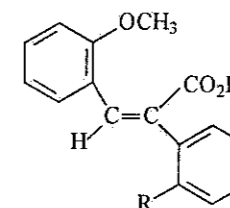
A kevésbé feszült oxetánok átalakulása során kissé magasabb hozammal nyerhetőek alkilezett termékek, de az átalakulás végbemeneteléhez szekunder karbokation képződése szükséges. Jellemző termékek az alkilezés majd az azt követő ciklialkilezés eredményeként képződő szubsztituált tetrahidronaftalin-származékok.

### Metoxi-csoporttal szubsztituált (Z)-2,3-difenilakriilsavak és metilészterek szintézise

Témavezető:

Dr. Felföldi Károly egyetemi adjunktus, SZTE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék

Ismert, hogy fenilecetsavak és aromás aldehidek Perkin típusú kondenzációja 2,3-difenilpropénsav izomerek elegyét adja. Az izomer eloszlást számos tényező befolyásolja, de a (Z) izomer mennyisége ritkán haladja meg a 10%-ot és sokszor nehezen nyerhető ki tiszta állapotban az izomerelegyből. A Tanszéken folyó kutatómunkához szükséges volt o-metoxi-csoporttal szubsztituált 2,3-difenilpropénsavak és metilészterek előállítására. Az (E) izomereket a fentebb említett Perkin kondenzációval előállították, de a (Z) izomerek [1s–2é] nem nyerhetők ki a reakcióelegyből.



1s: R, R' = H

1é: R = H, R' = CH<sub>3</sub>

2s: R = OCH<sub>3</sub>, R' = H

2é: R = OCH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub>

Az irodalomból ismert, hogy a kumarinok gyűrűnyitása dimetil-szulfoxidban, KOH-dal, metiljodiddal jó hozammal adja a (Z)-o-metoxi fahéjsavat illetve metilészterét [1]. Ezt a módszert optimalizáltam 3-fenil-kumarinok gyűrű-nyitására, így a célvegyületeket, 60-80%-os hozammal sikerült előállítani. A DMSO/KOH-os módszer megfelelő alkilhalogenidekkel alkalmas a savak közvetlen észterezésére.

[1] S.K. Kaul, C.K. Sehgal, S.C. Taneja, K.L. Dhar, C.K. Atal: *Indian J. Chem.*, **21B**, 472 (1982).

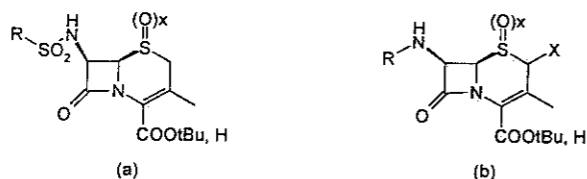


### HLE enziminhibitor hatású kefalosporin-szulfon antibiotikum származékok előállítása

Témavezető:

Dr. Gunda Tamás, tudományos főmunkatárs, DE, TTK, MTA Antibiotikumkémiai Kutatócsoport

Az antibiotikumok nagy csoportját alkotó  $\beta$ -laktám vázas vegyületeket mint antibiotikumokat,  $\beta$ -laktamáz enziminhibitorokat és mint humán leukocita elasztáz (HLE) enziminhibitorokat használják fel. Munkám során ilyen feladatra alkalmas kefalosporinok szintézisével foglalkoztam.



Céлом különféle módon szubsztituált 7- $\beta$ (-R-szulfonil)-amino-3'-dezacetoxi-kefalosporánsav-észter-szulfonok (a), 7- $\beta$ (-R)-amino-2-X-3'-dezacetoxi-kefalosporánsav-észter-szulfonok (b), valamint ezek szabad savi formájának előállítása (X = halogén, tiol- vagy diazoszámazék). Az R-szulfonil származékokhoz kiindulásként 7- $\beta$ -amino-3'-dezacetoxi-kefalosporánsav-terc-butil, vagy metil-észtereket használtunk. Ezeket két lépésben alakítottuk tovább: az aminocsoportra R-szulfonil-halogeniddel felvittük az R-szulfonil-csoportot, majd a kefem-váz kénatomját oxidáltuk. Ezt a két lépést fordított sorrendben is megpróbáltuk, mindkét esetben többféle R-csoporttal, és oxidálószerrel is. Eredményül azt kaptuk, hogy az oxidációt a nagyobb kitermelés érdekében jobb a második lépésben elvégezni. A kapott 7- $\beta$ (-R-szulfonil)-amino-3'-dezacetoxi-kefalosporánsav-észter-szulfonokból, és szulfonokból azok szabad savi formáját trifluor-ecetsavas (TFA) kezeléssel kaptuk meg.

A 2-es helyzetben szubsztituált származékokat szintén 7- $\beta$ (-R)-amino-3'-dezacetoxi-kefalosporánsav-észterekből kiindulva kaptuk meg halogénezéssel, vagy diazonium sókkal reagáltatva. A halogénezést brómcianall vagy N-klór-szukcinimiddal végeztük. Az így előállított észterekből a szabad savakat az előbbi módon nyertünk TFA-val.

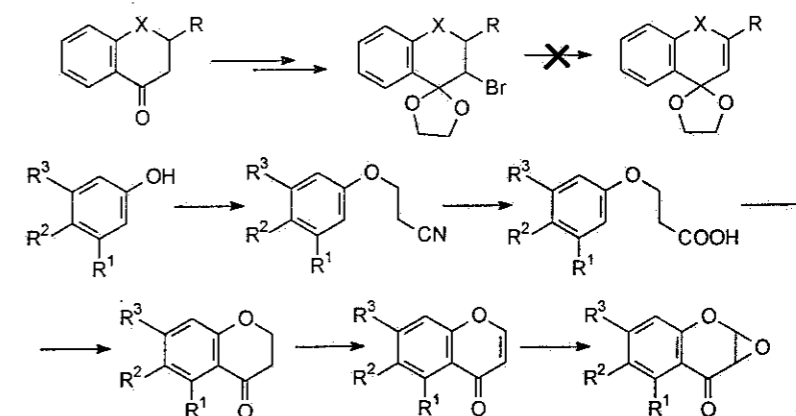
### Szubsztituált kromonok előállítása és oxidációja dimetil-dioxiránnal

Témavezető:

Dr. Patonay Tamás egyetemi docens

Céлом annak vizsgálata, hogy az  $\alpha,\beta$ -telítetlen ketonok esetében - szemben az alkénnel - miért nem használható a dimetil-dioxirán (DMD)/Jacobsen-katalizátor rendszer enantioszelektív epoxidálásra. Az anomália egyik magyarázata a katalizátor Mn ionjának komplexálódása a karbonil-csoporttal. Ezt igazolandó, vizsgáltam karbonilt nem tartalmazó vagy sztérikusan gátolt gyűrűs származékok epoxidálását.

Az  $\alpha$ -bróm-benzo(hetera)ciklanonok etilénketáljaiból nem sikerült a megfelelő kettős-kötésű szubsztitút előállítani.



Fenolokból kiindulva 3-szubsztituált-propionsavak gyűrűzárásával a megfelelő kromonokat állítottam elő. A 3-fenoxi-propionsavak esetén az 5- és 7-szubsztituált kromonok különböző arányú keverékét kaptam és tanulmányoztam a ciklizálószer és szubsztituens hozamra és termékarányra gyakorolt hatását.

A kromonok dehidrogénezésével nyert kromonok DMD-os oxidációját vizsgálva megállapítottam, hogy Jacobsen-katalizátor nélkül minden esetben képződik a megfelelő epoxid, katalizátor jelenlétében azonban csak akkor, ha a kromon 5-helyzetben szubsztituált. Kimutattam, hogy az 5-szubsztituált-kromonok DMD/Jacobsen-katalizátor rendszerrel végzett epoxidálása a nem-katalizálthoz képest lassabban, rosszabb konverzióval, de enantio-szelektíven játszódik le, ami összhangban van kiindulási feltevésünkkel.

#### 4-Kinolonok szintézise és átalakításai

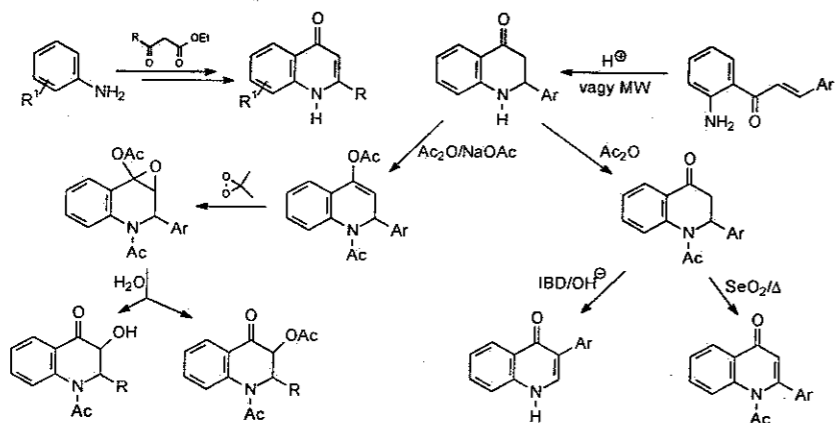
Témavezető: dr. Patonay Tamás egyetemi docens, DE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék

Kutatásom célja a szubsztituált 4-kinolon származékok előállítás, dimetil-dioxiránnal (DMD) végzett oxidációk vizsgálata és alkalmazásuk bonyolultabb szerkezetű vegyületek - többek között - kinolonvázis alkaloidok előállítására.

A modellvegyületként kiválasztott szubsztituált 2-metil-, illetve a 2-fenil-4-kinolonokat a megfelelő anilinek és  $\beta$ -keto-karbonsavészterek reakciójával állítottam elő. A nitrogéne szubsztituálatlan származékok reakciója DMD-nal gyors és állandó sztöchiometriájú (2 ekvivalens DMD), de nem kemoszelektív; bomlékony termékelegy képződik.

A nitrogén nukleofilitását csökkentendő acil, vagy szulfonyl típusú védőcsoporttal ellátott származékok vizsgálatával folytattam munkámat. Kimutattam, hogy acetilezéssel a 4-acetoxi-kinolinok képződnek, így a kívánt N-acetil-kinolonokat kerülő úton kell előállítani. A 2,3-dihidro-4-kinolonokból N-acetil vagy N,O-diacetil származékokat szintetizáltam, vizsgáltam a reakciókörülmények és a szubsztituensek hatását. Tanulmányoztam a 2,3-dihidro-4-kinolonok különböző reagensekkel (DDQ,  $I_2$ /DMSO, IBD,  $SeO_2$ ) végzett dehidro-génezését, illetve a 3-bróm-származék dehidrohalogénezését. A dehidrogénezés  $SeO_2$ -dal közepes hozammal végrehajtható, míg jódbenzol-diacetát (IBD) jelenlétében arilvándorlással 3-fenil-kinolonok nyerhetők. Az N-védett származékok DMD-os oxidációja folyamatban van.

Az enol-acetát struktúrával rendelkező 1-acetil-4-acetoxi-1,2-dihidrokinolint DMD-nal kezelve a megfelelő epoxidot nyertem. A mérsékelt stabil vegyület nyomnyi víz hatására 3-hidroxi és 3-acetoxi-2,3-dihidro-4-kinolonná alakul.



#### Egy térgátolt szerves vegyület szintézise

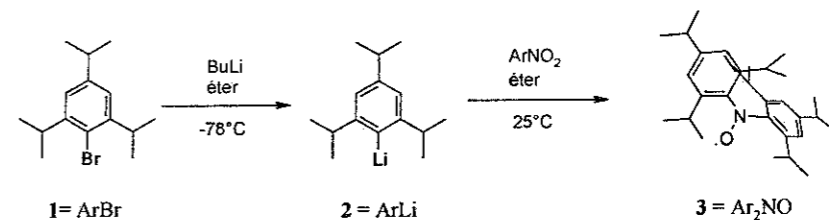
Gellért Ákos, ELTE-TTK

Szerves Kémiai Tanszék és Elméleti Kémiai Tanszék

Dr. Rábai József, ELTE - TTK, Szerves Kémiai Tanszék

Dr. Böcskei Zsolt, ELTE - TTK, Elméleti Kémiai Tanszék

Az volt munkám célja, hogy egy eddig még nem publikált nagy térgátolású szerves molekulát [3] állítsak elő és meghatározzam szerkezetét. Az alábbi ábrán látható a szintézis menete.



Az így keletkezett élénk piros színű szerves vegyület neve: bisz-(2,4,6-triizopropilfenil)-nitroxid [3]. A nitroxid csoporton levő párosítatlan elektron miatt nem lehetett NMR szerkezetvizsgálati módszert alkalmazni. Szerencsére jól kristályosodott és röntgen-diffrakciós méréssel meghatároztam háromdimenziós szerkezetét és kristallográfiai paramétereit. Ezzel a módszerrel mélyebb betekintést nyerhetünk az atomok molekulán belüli térbeli elrendeződésébe. Pl.: a vizsgált molekula [3] szerkezetében a benzolgyűrűk síkjai pontosan  $90^\circ$  - os szöget zárnak be egymással. A térgátoltság is jól szemléltethetővé válik, ami magyarázatot ad arra, hogy miért kellett erélyes lítium organikus szintézist alkalmazni. Továbbá az kristály elemi cellájának felépítésén keresztül a molekulák közti kölcsönhatásokról kapunk információt.

A műanyagiparban és a polimerkémiai kutatásokban elterjedten alkalmaznak nitroxid funkció csoportot tartalmazó vegyületeket mint az élő gyökös polimerizációt szabályzó anyagokat. Az általam készített nitroxid vegyület [3] polimerizációs kinetikai tulajdonságait egy neves hazai polimerkémiai kutatócsoport vizsgálja.

### A 2,2'-bipirimidin hatékonyabb szintézise

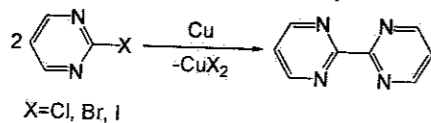
Témavezető:

Dr. Horváth István Tamás, tudományos tanácsadó, ELTE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék

A metán, kénsavban oldható ( $\eta^2$ -2,2'-bipirimidil)PtCl<sub>2</sub> katalizátor jelenlétében lejátszódó oxidációja 220 °C-on szelektíven CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>H képződéséhez vezet. A katalitikus rendszer nagy stabilitása és hatékonysága elsősorban a ligandumnak tulajdonítható. Mivel a katalizátor előállításához szükséges 2,2'-bipirimidin finomvegyszergyárártól jelenleg nem beszerezhető, nekem jutott a feladat, hogy kidolgozzak egy hatékony szintézist.

Noha 1962 óta már többféle módszert is javasoltak a 2,2'-bipirimidin előállítására, a szakirodalom részletes tanulmányozása és kísérleti ellenőrzése során kiderült, hogy ezek a legtöbb esetben nem megbízhatóak. Az irodalmi hivatkozások alapján legmagasabb kitermelést ígérő reakciót nem sikerült reprodukálni, sőt a várt termék egyáltalán nem keletkezett. A folyamat lényege, hogy Ni(0)-komplex segítségével, 2-klórpirimidinből kiindulva képződik a 2,2'-bipirimidin. A cikkben megadott mólarányok megváltoztatásával elérhető legmagasabb kitermelés 25% volt. A folyamat során néhány reagenst olyan nagy feleslegben kell használni, ami már megnehezíti a reakcióelegy feldolgozását, és nem elhanyagolható módon tekintélyes mennyiségű mellékterméket képez.

A célvegyület előállításának másik módszere az Ullmann-kapcsoláson alapult,



amely segítségével, 2-jódpirimidinből kiindulva 55 %-os kitermelést sikerült elérnem.

További terveim között szerepel az eddig alkalmazott módszerek optimalizálása, illetve egy olyan katalitikus reakció kifejlesztése, amely a szintézist olcsóbbá és „zöldebbé” tenné.

### QSAR on anti-HIV Substituted Pyrimidines

Supervisor:

Prof. Dr., Remus Nutiu, WUT, Faculty of Chemistry, Biology and Geograpfy

As well known, acquired immunodeficiency syndrome (AIDS) is the most fatal disorder for which no completely succesful chemotherapy has been developed so far. The QSAR studies on some anti-HIV substituted pyrimidines are presented. The anti-HIV activity was studied on a series of HEPT (1-[2-hydroxyethoxy)methyl]-6-(phenylthio)thymine) derivatives.

Correlation between the EC<sub>50</sub> activity and the compounds structure was discussed. This correlation depends on the substitute nature, its position and steric effects. Also, the lenght of the substitute from the 5<sup>th</sup> position of ther pyrimidinic nucleus is favorable to the activity.

Corina Seiman, 5<sup>th</sup>. year student of chemistry  
West University of Timisoara(WUT)  
Temesvári Nyugat Egyetem

ORGB11

### The Synthesis of Xylole Moschus

Supervisor:

Prof. Dr. Remus Nutiu, WUT, Faculty of Chemistry, Biology and Geography

It is well known, that natural and synthetic moschuses are used as deodorant components in the most sophisticated perfumes. Their synthesis are presented in many patents, but difficult to be reproduce.

The xylole is a synthetic moschus and it corresponds at 2,4,5,-trinitro-3,5-dimethyl-1-tert-butyl-benzene structure

The difficulty in the synthesis of xyloles appears in both the synthesis of 3,5-dimethyl-1-tert-butyl-benzene and synthesis of trinitroderivatives free of mono and di-nitro derivatives.

In our research we realised the alkylation of m-xylene in the 5<sup>th</sup> position with 85-88 yield, and also we realised a nitration of 3,5-dimethyl-1-tert-butyl-benzene with a yield of 88-90 %.

The moschus resulted had a melting point of 112 °C and it was free of mono and di nitro derivatives

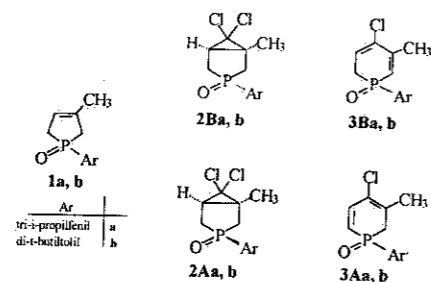
**Szerves kémia C**

### A foszforatomon nagy térkitöltésű helyettesítőt tartalmazó ciklusos foszfin-oxidok és DMADK [2+2] cikloaddíciós reakciójának vizsgálata

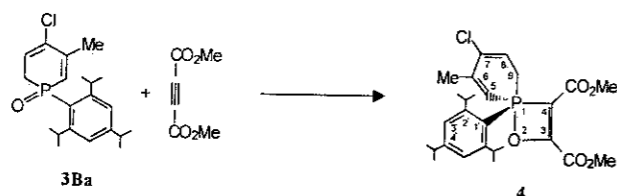
Témavezető:

Dr. Keglevich György, egyetemi tanár, BME, VEK, Szerves Kémiai Technológia tanszék

Ismeretes, hogy nagy térkitöltésű helyettesítő foszforatomra való helyezése jelentősen megváltoztathatja az adott molekula fizikai és kémiai sajátosságait, valamint stabilitását. Azt kaptam feladatul, hogy kidolgozzam különböző 2,4,6-tri-alkilfenil-1,2-dihidrofoszfinin-oxidok szintézisét és megvizsgáljam cikloaddícióban mutatott reakciókészségüket. Az aril-dihidrofoszfol-oxid (1) az alkalmazott diklórcarbén forrástól függően, szelektív módon két különböző típusú diklórciklopropán-származékká (2A és 2B) alakítható át.



A dimetil-acetilén-dikarboxilát 3Ba dihidrofoszfinin-oxiddal megvalósított reakciója - meglepetésre - 4 1,2-oxafoszfet-3-ént adta. A termék képződéséhez vezető, a terciér foszfin-oxid P=O csoportja és a reagens acetilén egysége között fellépő [2+2] típusú cikloaddíciót korábban sohasem észlelték, éppen ezért rendkívül érdekes és értékes felfedezés.



A P atomon tri-*i*-propilfenil helyettesítőt tartalmazó foszfin-oxidok körében a fenti [2+2] típusú cikloaddíció általánosnak bizonyult.

A dihidrofoszfinin-oxidok különleges sajátosságait PM3 szemiempirikus számításokkal támasztottuk alá.

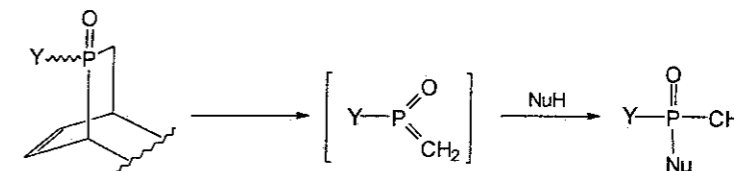
### Áthidalt P-heterociklusok hasznosítása foszforilezési reakciókban

Témavezető:

Dr. Keglevich György, egyetemi tanár, BME, VEK, Szerves Kémiai Technológia tanszék

A BME Szerves Kémiai Technológia Tanszékén hosszú évek óta foglalkoznak áthidalt foszforheterociklusok fragmentációjával képzett, reakcióképes intermediereket (YP(O)CH<sub>2</sub>) hasznosító foszforilezésekkel. Ehhez a munkához kapcsolódva egyrészt különféle prekursorokat szintetizáltam, másrészt ezek fragmentációs reakcióit vizsgáltam termolitikus és fotolitikus körülmények között.

Foszfabiciklooténekből illetve foszfabiciklootadiénekből termikus és fotolitikus úton metilén-foszfin-oxidokat képeztem, amelyekkel aminokat, fenolokat és naftolokat foszforileztem.



Y = Ph, alkil, alkoxi

Az enyhe körülmények között végzett fotolitikus foszforilezések acetonitriles oldatban jó termeléssel játszódtak le. A metilén-foszfin-oxidok termikus generálása magasabb hőmérsékletet igényel, amelyen a polimerizáció elkerülhetetlen, ezért kisebb hozammal vezetett az acilezett termékhez.

A termikus reakcióban a prekursorok retrocikloaddíciójával képződik a metilén-foszfin-oxid. Ez az intermedier fotokémiai úton is keletkezhet, de tapasztalatunk szerint egy másik, pentakoordinált foszforatomot tartalmazó intermedier is képződhet, amely azután fragmentációval szolgáltatja a foszforilezett terméket.

Végezetül új típusú prekursorokat is szintetizáltam, melyek közül a diazafoszfabiciklootén az elővizsgálatok alapján jó prekursora lehet a termikusan kiváltott foszforilezéseknek.



### Olefinok enantioszelektív epoxidálása MCM-22 zeolitban enkapszulált katalizátoron

Témavezető:

Dr. Zsigmond Ágnes, egyetemi docens, SZTE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék

Prokirális olefinok enantioszelektív epoxidálási reakcióját tanulmányoztuk, zeolitban rögzített, "ship-in-a-bottle" típusú katalizátoron. A homogén közegben jól működő katalizátorok heterogenizálása számos előnnyel jár. Ezek között vannak várható előnyök, amelyek a heterogén katalizátorok természetéből adódnak és vannak előre nem várható előnyök, amelyek speciálisan a vizsgált rendszerhez kötődnek. Az általunk enkapszulált katalizátor, az olefinok enantioszelektív epoxidálásában hatékonyan alkalmazott, királis Mn(di-tert-butil-szalén) komplex volt.

A "ship-in-a-bottle" típusú katalizátor előállítására, a bizonyítottan legjobb módszert, a zeolit szintézist használtuk. Tekintettel arra, hogy a komplex mérete meglehetősen nagy, a hagyományos zeolitok nagyüregébe nem fér bele. Így az enkapszulálásra egy új típusú zeolitot, az MCM 22-t használtuk, amelynek speciális szerkezete nagy méretű, (18.5 x 7 Å) nagyüreget biztosít, amelyben a fenti komplex elfér. Az előállított katalizátort a szokásos spektroszkópiái technikákkal, XRD, FT-IR, SEM és elemvizsgálattal segítségével jellemeztük. Az  $\alpha$ -metil-sztirol epoxidálási reakcióját tanulmányoztuk az előállított katalizátoron és a korábbi megfigyelésekkel összhangban az enkapszulált katalizátor számos előnyét – a magasabb specifikus aktivitás és enantioszelektivitás – a homogén katalizátorhoz viszonyítva tudtuk bizonyítani.

A ciklootén epoxidálási reakcióját tanulmányozva kémiai módszerrel tudtuk bizonyítani, hogy a komplex a zeolit belsejében van. A ciklootén lévén nagyméretű molekula igen nehezen diffundál be az 5 Å méretű csatornán keresztül a zeolit belsejébe. Így a ciklootén heterogenizált katalizátoron észlelt lényegesen kisebb reaktivitása kémiai bizonyítja a komplex elhelyezkedését a zeolit belsejében.

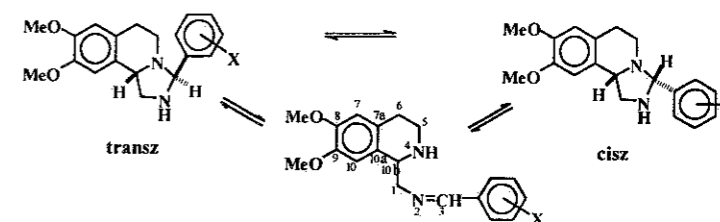
### Szerkezet és egyensúlyi állandó összefüggés, és reakció mechanizmus vizsgálat a 3-arilszubsztituált imidazo[5,1-a]izokinolinok gyűrű-lánc tautomeriájában

Témavezetők:

Martinek Tamás, egyetemi tanársegéd, SZTE-GYTK, Gyógyszerkémiai Intézet

Dr. Körtvélyesi Tamás, egyetemi docens, SZTE-TTK, Fizikai Kémia tanszék

A 3-aril-8,9-dimetoxi-1,2,3,5,6,10b-hexahidro-imidazo[5,1-a]izokinolinok deuterokloro-formos oldatban az 1,3-N,N-heterociklusok körében ritka háromkomponensű gyűrű-lánc tautomer elegyeknek bizonyultak.



X = *p*NO<sub>2</sub>: a, *m*NO<sub>2</sub>: b, *p*Br: c, H: d, *p*Me: e, *p*OMe: f, *p*NMe<sub>2</sub>: g, *p*Me: h

Az NMR spektroszkópiás vizsgálatok során a proton NMR spektrumok erős jelkiszélekedése miatt az egyensúlyi állandókat szélesebb hőmérséklettartományban határoztuk meg, majd a 300K-re extrapolált értékeket a Hammett-Brown-féle szubsztituens konstanssal lineáris korrelációt tapasztaltunk a  $\log K_x = \rho\sigma^+ + \log K_{x=H}$  lineáris extratermodinamikus egyenletnek megfelelően. A vizsgált modellvegyületekre AM1 szemiempirikus számításokat végezve a számított szerkezeti paraméterek, és a különböző szubsztituenseket tartalmazó vegyületek kísérletileg kapott egyensúlyi állandók közötti összefüggéseket állapítottuk meg.

A reakció mechanizmusának vizsgálatához a 2D kicserélődési NMR spektrumokból nyertünk kísérleti információt. A mérések kvantitatív kiértékelése során a szokásos Schiff-bázison keresztül lejátszódó átalakulás mellett egy közvetlen gyűrű-gyűrű tautomeria is megfigyelhető. A második reakcióút valószínűségét egy 2,4-oxazino-izokinolin származék segítségével támasztottuk alá.

Az elméleti számítások segítségével az eddig nem ismert elemi lépéseket kíséreltük meg modellezni.

### Nem várt reakciók glikopiranozilidén-spiro-ditiohidantoinok előállításakor

Témavezető:

Dr. Somsák László, egyetemi docens, DE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék

A glikopiranozilidén-spiro-(tio)hidantoinok a jelenleg ismert legjobb glikogén-foszforiláz (GP) inhibitorok. Az enzim gátlása egy potenciális diabetes terápia lehetőségét teremtheti meg. A DE Szerves Kémiai Tanszékén az elmúlt években egyszerű szintézist dolgoztak ki ilyen vegyületek előállítására. A vizsgálatok általános célja valamennyi oxigén- és kénanalogon elkészítése.

Dolgozatomban a ditiohidantoinokhoz vezető preparatív lehetőségek vizsgálatát mutatom be a szintézisükhöz szükséges C-(1-bróm-1-dezoxi-D-glikopiranozil)-tioformamidok és az 1-dezoxi-1-izotiocianáto-D-glikopiranozil-cianidok előállítási reakcióinak tanulmányozásával.

Peracilezett tioamidokat állítottunk elő D-glüko, D-galakto és D-xilo konfigurációkban. Ezek megkísérelt gyökös bromozása a várt C-(1-bróm-glikozil)-tioformamidok helyett helyett 3,5-bisz-D-glikopiranozil-1,2,4-tiadiazolokat adott. E vegyületek egyszerű, reprodukálható előállítását oldottuk meg KBrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reagensekkel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-víz elegyben.

Az 1-bróm-1-dezoxi-D-glikopiranozil-cianidok rodanid ionokkal végzett reakcióiban 1-dezoxi-1-tiocianáto-D-glikopiranozil-cianidok keletkeztek D-galakto, és D-arabino konfigurációkban, míg a D-glüko és D-xilo esetekben ezek mellett a 2-hidroxi-glikál származékot is izoláltuk. A várt izotiocianátok nem voltak jelen a reakcióelegyekben.

Az 1-dezoxi-1-tiocianáto-D-glikopiranozil-cianidok anomer párjainak létezése megteremtette a lehetőséget a tiocianát-csoport (SCN) anomer effektusának meghatározására. Ennek érdekében részletesen vizsgáltuk a 2,3,4,6-tetra-O-benzoil-1-dezoxi-1-tiocianáto-D-glikopiranozil-cianidok és a 2,3,4,6-tetra-O-benzoil-D-glikopiranozil-tiocianátok keletkezését és anomerizációját. A tiocianát-csoport anomer effektusát a 2,3,4,6-tetra-O-acetil-D-galaktopiranozil-cianidok anomerizációs egyensúlyának ismeretében 3 kcal/mol (12.5 kJ/mol) értéknél nagyobbak becsljük.

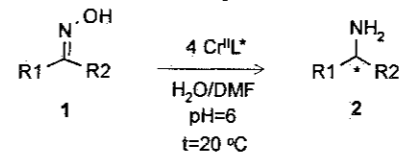
### Természetes aminosavak királis információjának átadása prokirális funkció csoportokra

Témavezető:

Dr. Micskei Károly egyetemi docens, DE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A kutatócsoportunkban az elmúlt néhány évben végzett kutatómunka eredményeként megállapítást nyert, hogy a természetes aminosavak alacsony oxidációs állapotú átmenetifém komplexei alkalmasak a királis információjuk továbbítására prokirális ketonokra, enyhe reakciókörülmények között<sup>1,2</sup>. Kutatómunkám során célul tűzték ki, hogy a korábbi eredményeket más prokirális funkció csoport redukciójára, így primer aminocsoport enantioselectív kialakítására is kiterjesszem.

Az oximok (1 pl. R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>) Cr(II)-aminosav komplexekkel (Cr<sup>II</sup>L) történő redukciójának tanulmányozása során először az aminocsoport kemoszelektív kialakításának reakciókörülményeit dolgoztam ki.



Megfelelő konverziót (>95%) és hozamot (90%) aminra nézve abban az esetben kaptam, amikor semleges közegben. Cr(II)L/szubsztrátum $\geq$ 7 mellett végeztem a reakciót. Tapasztalataim szerint a kapott enantiomer felesleget (5-40% e.e.) az aminosavak minősége és a komplexek szerkezete alapvetően meghatározza.

A kapott eredmények birtokában további célom annak feltárása volt, hogy a természetes aminosavak királis információja közvetlenül felhasználható-e aminosavak szintézisére semleges, vizes közegben. Ennek keretében vizsgáltam, hogy oxim-karbonsavakból (1 R<sub>1</sub>=Ph, PhCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=COOH) kialakíthatók-e aminosavak (2). Analitikai módszert (HPLC) dolgoztam ki a konverzió (>90%) és a termék aminosavak enantiomer arányának (5-25% e.e.) meghatározására Marfey<sup>3</sup> szerint.

1 J. Gyarmati, C. Hajdu, Z. Dinya, K. Micskei, C. Zucchi, G. Pályi *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 586, 106.

2 T. Patonay, C. Hajdu, J. Jekő, A. Lévai, K. Micskei, C. Zucchi *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 1373.

3 P. Marfey, *Carlsberg Res. Commun.*, **1984**, 49, 591.

### Friedel–Crafts acilezési reakciók vizsgálata *in situ* IR spektroszkópiával vas(III)-klorid tartalmú ionos folyadékban

Témavezető:

Dr. Horváth István Tamás, tudományos tanácsadó, ELTE TTK, Szerves Kémiai Tanszék

A legtöbb Friedel–Crafts acilezési reakcióban sztöchiometrikus mennyiségű Lewis-savat kell alkalmazni, mely a termék feldolgozása során jelentős mennyiségű hulladékot eredményez. Kutató munkánk célja egy környezeti szempontból jobb eljárás kifejlesztése. Ennek érdekében egy aktív és könnyen elválasztható katalizátort kívánunk kidolgozni, melyhez a reakció mechanizmusának és a képződő intermedierek szerepének ismerete kulcsfontosságú.

Kísérleteim során oldószerként és katalizátorként az 1-butil-3-metil-imidazólium-klorid ( $[bmim]^+[Cl]^-$ ) és a vas(III)-klorid reakciójában keletkező ionos folyadékot használtam, amely szobahőmérsékleten folyadék. Alacsony gőznyomásának köszönhetően könnyen elválasztható a kiindulási anyagoktól és a terméktől. A benzol acilezését ecetsavkloriddal, illetve ecetsavanhidriddel vizsgáltam. A reakciók időbeni lefolyását a ReactIR 1000 típusú IR készülékkel követtem. A termékelegy összetételét a reakció feldolgozása után gázkromatográffal határoztam meg.

Az ecetsavkloridnak az ionos folyadékhoz való hozzáadásakor számos új, egyik kiindulási anyaghoz sem rendelhető csúcs jelenik meg az IR spektrumban. Míg a  $2292\text{ cm}^{-1}$ -nél található csúcs az acetílium-kationhoz rendelhető, addig a  $2194\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő csúcs általam még ismeretlen szerkezetű intermedierhez. A spektrumok alapján arra lehet következtetni, hogy az ismeretlen vegyület az acetílium-kationból keletkezik. A benzol hozzáadásakor a  $2292\text{ cm}^{-1}$ -es (acetílium-kation) és a  $2194\text{ cm}^{-1}$ -es csúcs hirtelen eltűnik, így valószínűsíthető, hogy fontos szerepet játszanak a reakcióban.

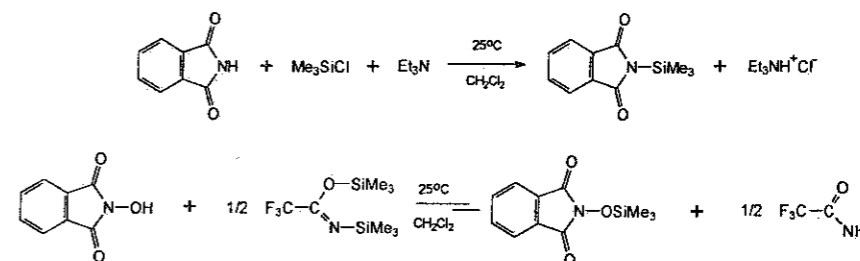
### Az N-trimetilszilil- és az N-trimetilsziloxi-ftálimid összehasonlító vizsgálata

Témavezető:

dr. Szalay Roland, egyetemi adjunktus, ELTE-TTK

Az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén már több, mint két évtizede folynak kutatások karbamidsavak, illetve rokon vegyületek szililezett származékainak előállítására, szerkezetmeghatározására, reakcióik vizsgálatára és szililezőképességük módosítására. A szililezési reakciót az alábbi séma mutatja:  $QSiMe_3 + ROH = ROSiMe_3 + QH$

Diákköri munkám során célul tűztem ki az N-trimetilszilil- és az N-trimetilsziloxi-ftálimid előállítását, valamint szerkezetük és szolválizisekben tapasztalt reakcióképességük összehasonlítását. Az N-szilil-származék szintézisét már korábban leírták, én új eljárást alkalmaztam. A két vegyületet az alábbi módszerekkel állítottam elő:



Az előállított származékokat mágneses magrezonancia (NMR)-, infravörös (IR)- spektroszkópiai és tömegspektrometriai (MS) módszerekkel jellemeztük.

A kristályos anyagok molekulászerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján határoztuk meg. A két molekula nagyfokú hasonlósága ellenére mégis jelentős különbség mutatkozik a térszerkezetükben. A szilil-ftálimid esetében a molekula összes nehéz atomja egy közös síkban helyezkedik el, kivéve a szilíciumhoz kapcsolódó két metil-szenet, illetve a Si-atom mintegy 0,2 Å-mel közelebb van az egyik karbonil oxigénhez. Ezzel szemben a sziloxi-származékban az 5-tagú gyűrűt alkotó atomok közül a nitrogénatom „borítékszerűen” kihajlik a többi atom által meghatározott síkból, melynek következtében a két karbonil oxigén az ellenkező irányba fordul ki.

A szolválizisvizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy míg víz hatására mindkét vegyület pillanatszerűen elbomlik, addig etanollal a sziloxi-származék két és fél nagyságrenddel gyorsabban reagál a szilil-származékhoz képest.

### A tebain savkatalizált átrendeződése S-nukleofilek jelenlétében

Témavezető:

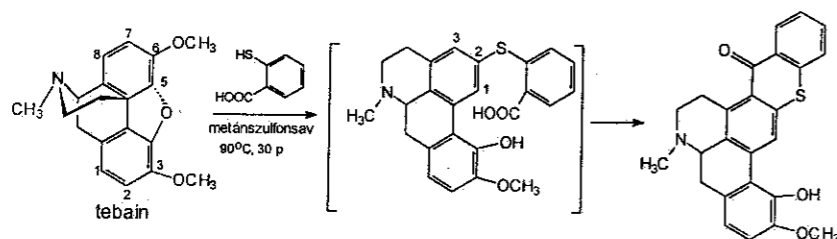
Dr. Berényi Sándor, egyetemi docens, DE, TTK, Szerves Kémia Tanszék

**Előzmények:** A Tanszéken az utóbbi években vizsgálták a tebain O-nukleofilek és S-nukleofilek jelenlétében végzett metánszulfonsavas átrendeződését. Alkoholok és tiolok jelenlétében a savkatalizált gyűrűátrendeződést nukleofil csere is kísérte, így a megfelelő 2-alkoxi- ill. 2-szulfanilapokodein származékok keletkeztek [1,2].

**Saját kísérletek:** Vizsgáltam a tebain savkatalizált átrendeződését újabb S-nukleofilek (tiofenol, benziltiol, tioszalicilsav, cisztein és penicillamin) jelenlétében.

A tebain metánszulfonsavas átrendezése a szokásos reakciókörülmények (30 perc, 90 °C) között tiofenol és benziltiol jelenlétében a várt 2-szubsztituált apokodein származékokat eredményezte.

Tioszalicilsav jelenlétében a tebainból több termék képződését tapasztaltuk. Oszlopkromatográfias módszerrel három terméket sikerült elkülöníteni. Spektroszkópiai vizsgálatok (<sup>1</sup>H-NMR, MS, IR) szerint a főtermék egy tioxanton gyűrűt tartalmazó vegyület.



L-cisztein jelenlétében a megfelelő 2-szubsztituált származékot nyertük, míg D-penicillamin esetében nem tapasztaltunk reakciót, ami szterikus okokkal magyarázható.

#### Irodalom:

S. Berényi; M. Czirják; S. Makleit: *J. Chem. Soc. Perkin Trans I.* 1993, 2137.

S. Berényi; Cs. Csutorás; S. Gyulai; S. Makleit: *Org. Prep. Proc.* 1998, 30, 100.

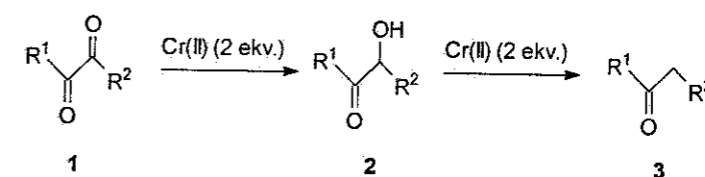
### 1,2-Diketonok szelektív redukciója króm(II)-komplexekkel

Témavezető:

Dr. Patonay Tamás egyetemi docens, DE TTK, Szerves Kémia

Vizsgálataimat a króm(II)-acetáttal végzett kemo- és sztereoselektív hidrogénezések terén végeztem, célom volt a ketonok enantioszelektív redukciójára kidolgozott eljárásunk kiterjesztése α-diketonokra. Ezen módszer jelentősége, hogy szobahőmérsékleten, vizes közegben, enyhe körülmények között hajtható végre.

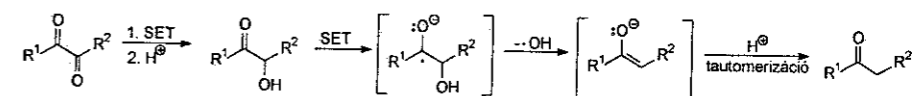
Kimutattam, hogy az 1 α-diketonok króm(II)-acetáttal a reagens mennyiségétől függően szelektíven, jó hozammal a 2 α-hidroxi-ketonokká, majd egy következő redukciós lépésben egy újszerű dehidroxileződéssel 3 ketonokká alakíthatók.



- a R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph      b R<sup>1</sup> = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = Ph      c R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = 2-furil  
d R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>      e R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me      f R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = H

A termékáryok alapján – a képződött termékek oszlopkromatográfias elválasztását és NMR, esetenként MS szerkezetvizsgálatát követően – megállapítható volt a redukciónál érvényesülő regioselektivitás; a reagens preferáltan a nagyobb elektrofilitású karbonil centrumot támadja.

Javaslatot tettem a reakció mechanizmusára, melynek kulcslépése a második SET folyamatot követően egy enolátot eredményező C-O kötészasadás.



Eddigi eredményeink alapján megkezdjük a módszer kiterjesztését bonyolultabb szerkezetű, vagy természetes vegyületekre egy új, általánosan alkalmazható dezoxigenálás, továbbá α-hidroxi-ketonok enantioszelektív szintézisének kidolgozása céljából.

### Hexapiranozil-azidok tömegspektrometriai vizsgálata

Témavezető:

Dr Dinya Zoltán, hab. egyetemi docens, DE TTK, Szerves Kémia tanszék

A hexapiranozil-azidoknak, mint a sztereokontrollált szintézisek intermediereinek, szénhidrátkémiai jelentősége az utóbbi időben megnőtt. Az irodalom többféle fragmentációs lehetőségről tesz említést. FAB-MS mérések során  $[MH-NH_3]^+$  ionokat észleltek, melyek molekuláris  $HN_3$  (hidrogén-azid) eliminációjára utaltak a protonált molekulaionból  $[M-H]^+$ . Az azidcsoport molekuláris  $N_2$  vesztesét már ezt megelőzően megfigyelték EI-MS mérések során. Bebizonyosodott továbbá, hogy az azidcsoport aminocsoporttá redukálódhat FAB illetve DCI mérések során. Mindaddig nem került sor hexapiranozil-azidok részletes EI, CI, FAB vagy TSP adatainak közlésére.

Munkánk során különböző technikák EI, CI, CAD-MIKE, FAB, TSP, EI-HRMS felhasználásával vizsgáltuk anomer hexapiranozil-azidok és 5-tio-glükopiranozil-azidok illetve ezen vegyületek peracetilezett származékainak viselkedését tömegspektrometriai mérés során. Az anomer hexapiranozil-azidok pozitív ion EI/CI( $NH_3$ ) tömegspektruma főként  $A_1[M-N_3]$  és  $[M+H-28]^+ \equiv [RN=M-27]^+$  ionokat tartalmaz. Kisebb mennyiségben található még más fragment ionok is attól függően, hogy a  $N_2$  vesztes hasadás vagy átrendeződés következménye. Az anomer hexapiranozil azidok EI/CI( $NH_3$ ) ionizációja során instabil molekulaionok keletkeznek, melyek kompetitív reakciókban bomlanak le. Különböző tömegspektrometriai mérések alapján megmagyarázhatóvá vált a legjellegzetesebb ionok fragmentációja. Az anomer azidszubsztituált hexopiranozidok esetén egy karakterisztikus iont figyeltünk meg, amit átrendeződött nitrén ionnak ( $[M+H-28]^+ \equiv [RN=M-27]^+$ ) neveztünk el, és a molekulaionból származtattuk  $N_2$  vesztes, és az azt követő protonálódás által. A protonált nitrén alapváza egy héttagúra bővült gyűrű: oxazocin, ha a heteroatom oxigén, vagy tiazocin, ha a heteroatom kén. Az anomer centrumban található azidcsoport orientációját meghatározhatjuk az  $A_1[M-N_3]$  és  $[M+H-28]^+ \equiv [RN=M-27]^+$  ionok relatív mennyiségéből, főként, ha a szeptumon keresztül némi  $BF_3 \cdot Et_2O$ -t juttatunk a rendszerbe.

Vizsgálataink során kiderült, hogy a diasztereomerek EI/CI( $NH_3$ ) spektrumai bár nagymértékben hasonlítanak, mégis a megjelenő karakterisztikus intenzitáskülönbségek lehetővé teszik az anomerek megkülönböztetését. A FAB valamint TSP technikák viszont alkalmatlanok erre a célra.

## Reakciókinetika és katalízis A

### A metanol inhibíciós hatásának vizsgálata a fenol gyökös bomlásában

Témavezetők:

Dr. Dombi András, egyetemi docens, SZTE, TTK Szervetlen- és Analitikai Kémia Tanszék

Dr. Ilisz István, egyetemi tanársegéd, SZTE, TTK Szervetlen- és Analitikai Kémia Tanszék

A vizek és levegő szerves nyomszennyezőinek eltávolítására eredményesen alkalmazhatók a gyökgeneráción alapuló nagyhatékonyságú oxidációs eljárások. A technológiák tervezéséhez és optimális üzemviteléhez azonban beható ismereteket kell szerezni a lejátszódó folyamatok eddig kevésbé ismert elemi kémiai lépéseiről és reakciókinetikai jellegzetességeiről. Ezen vizsgálatok egyik eredményesen alkalmazható módszere a kompetitív reakciókat kihasználó kezelésmód. E célra leggyakrabban alifás alkoholokat alkalmaznak.

Munkámban a víz vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízisét használtam gyökgenerálási eljárásaként és vizsgáltam a vizes oldatban fenol, mint modellvegyület lebomlását a kiindulási anyag fogyásának és a reakciótermékek felhalmozódásának nyomon követésével. A reakciócsatornák elhangolására és szabályozására a reakcióelegyhez metanolt adagoltam. Irodalmi adatokra alapozott várakozásainkkal ellentétben a  $10^{-3}$ M kezdeti koncentrációjú fenol bomlását a metanol ezerszeres feleslegben sem inhibiálta. Az inhibíciós hatás csak a fenol koncentrációjának csökkenésével vált jelentőssé. A tapasztaltak hátterének felderítése végett megvizsgáltam a fenolnak a metanol gyökös átalakulására kifejtett hatását. Megállapítottam, hogy a fenol kezdeti koncentrációjának növelésével csökken a metanol bomlásának és gyökös átalakulására jellemző formaldehid képződésének sebessége.

A kísérletek eredményeinek összevetésével megállapítottam, hogy a víz VUV fotolízisében képződő gyökökért mind a fenol, mind a metanol kompetíciós kémiai lépésekben reagál; a metanolból képződő és a reakcióelegyben felhalmozódó hidroxil-metil-gyök változatlan sebességgel továbbviszi a fenol bomlását, visszaképezve a metanolt. Alátámasztja ezt az a tapasztalat, hogy a fenol koncentrációjának növelésével csökken a hidroxil-metil-gyök rekombinációjából képződő formaldehid felhalmozódásának sebessége. A fenol, koncentrációjának csökkenésével egyre kevésbé versenyképes a primer gyökök révén keletkező hidroxil-metil-gyök rekombinációs reakcióival, ezért itt már érvényesül a metanol inhibíciós hatása. Az irodalomból nem ismert reakciókinetikai paraméterek becslésével a felvázolt inhibíciós mechanizmus kvantitatíven is jellemezhetővé válik.

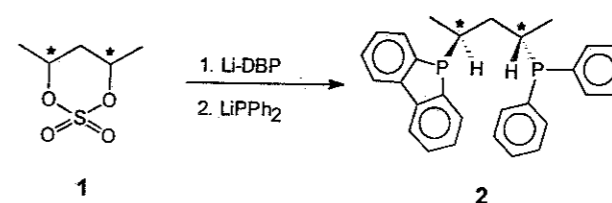
### C<sub>1</sub> szimmetriájú ligandum szintézise és alkalmazása aszimmetrikus hidroformilezési reakcióban

Témavezető:

Dr. Bakos József, egyetemi tanár, VE, MK, Szerves Kémia Tanszék  
Hegedüs Csaba, tanszéki mérnök, VE, MK Szerves Kémia Tanszék

A gyógyszerek és növényvédőszer hatóanyagok között gyakran fordulnak elő királis vegyületek. Aszimmetrikus környezetben az enantiomerek eltérő módon viselkednek, ennek következtében a biológiai aktivitású vegyületek enantiomerjeinek különböző hatása lehet az élő szervezetekre. Az egyik enantiomer gyógyhatású, a másik inaktív, vagy esetleg káros hatású. Optikailag tiszta anyagok előállításának egyik módja a homogénkatalitikus aszimmetrikus szintézis.

Az olefinok aszimmetrikus hidroformilezéséhez a leggyakrabban használt királis katalizátorok a ditercier foszfin, vagy foszfit-tartalmú Rh(I), vagy Pt(II)-komplexek, amelyeknél a királis módosító ligandum C<sub>2</sub> szimmetriájú. Új szintetikus utat dolgoztunk ki C<sub>1</sub> szimmetriájú foszfortartalmú ligandumok előállítására, amely (4R,6R)-4,6-dimetil-2,2-dioxid-1,3,2-dioxitián (1) gyűrűnyitási reakcióján és az ezt követő, az első nukleofil ágenstől eltérő minőségű nukleofillel végzett S<sub>N</sub>2 reakción alapszik.



Az új vegyületek, és Pt(II)-komplexeik szerkezetét <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR spektroszkópia segítségével azonosítottuk. A hatos kelátgyűrűt képző ligandumok Pt(II) és Rh(I) komplexeit sztirol aszimmetrikus hidroformilezésére alkalmaztuk. Megállapítottuk, hogy a C<sub>1</sub>-szimmetriájú ligandummal nagyobb katalitikus aktivitás és szelektivitás érhető el, mint az analóg szerkezetű C<sub>2</sub>-szimmetriájú S,S-BDPP {(2S,4S)-2,4-bisz(difenilfoszfino)-pentán} és S,S-BDBPP {(2S,4S) 2,4-bisz(dibenzo-foszfolil)-pentán} ligandumokkal. Az *in situ* képzett Pt(2)Cl(SnCl<sub>3</sub>) rendszerrel sztirol hidroformilezésében 94,3%-os kemoselektivitással, 84,5%-os regioszelektivitással és 88,6%-os enantioszelektivitással nyertünk 2-fenil-propanalt.

### Néhány redox- és nem redoxaktív fémtartalmú funkcionális pirokatechin oxidáz modell vizsgálata

Témavezetők:

Dr. Speier Gábor, egyetemi tanár, VE MK, Szerves Kémia Tanszék  
Kaizer József, tudományos munkatárs, MTA PEKUCS

Biológiai rendszerekben a katabolitikus és metabolikus folyamatok legtöbbje enzim-katalízis révén játszódik le. Egyes mikroorganizmusok például képesek aromás vegyületek lebontására többlépéses folyamatokban, amelyekben különféle enzimek működnek közre. Ilyen a pirokatechin oxidáz is, amely a pirokatechin dehidrogénezését katalizáló réztartalmú metalloenzim.

A modellrendszerek előállítása az enzimek működésének megértését szolgálja. Oxidáz enzimek esetében az utóbbi években számos modellrendszer született, amelyek egy része funkcionális<sup>1</sup>, más részük pedig szerkezeti jellegű<sup>2</sup>.

Munkánk célja az enzim aktív centrumában lévő redoxaktív fém (réz) szerepének tisztázása volt. Ennek érdekében egyszerű Cu(II)- és Zn(II)-tartalmú komplex vegyületeket állítottunk elő. Szubsztrátumként a 3,5-di-*tert*-butil-pirokatechint (DBCatH<sub>2</sub>), ligandumként pedig 3,3'-imino-bisz(N,N-dimetil-propil-amin)-t (idpaH) használtunk fel. Az előállított vegyületeknek vizsgáltuk az elemi összetételét (elemanalízis, fémtartalom-meghatározás) és szerkezetét (IR, röntgendiffrakció, UV-VIS, ESR).

Tapasztalataink alapján mindkét komplex vegyület katalizálja a szubsztrátum dehidrogénezését dioxigénnel. Termékként 3,5-di-*tert*-butil-1,2-benzokinont (DBQ), valamint hidrogén-peroxidot kapunk. A reakciókinetikai méréseket elvégezve a következő sebességi egyenletekhez jutottunk: -d[DBCatH<sub>2</sub>]/dt = k<sub>obs</sub>[Cu][DBCatH<sub>2</sub>][O<sub>2</sub>] és -d[DBCatH<sub>2</sub>]/dt = k<sub>obs</sub>[Zn]<sup>1/2</sup>[DBCatH<sub>2</sub>][O<sub>2</sub>], amelyek – más egyéb evidenciák mellett (kinetikus izotópeffektus, közti termékek kimutatása) – arra engednek következtetni, hogy alapvető különbség van a redoxaktív (réz), illetve a nem redoxaktív (cink) fémtartalmú komplex katalizálta reakció mechanizmusa között. Míg az előzőnél a fém változó oxidációfokának van meghatározó szerepe, utóbbinál annak bázicitása dominál.

Irodalom:

[1] Barbaro, P.; Bianchini, C.; Frediani, P.; Meli, A.; Vizza, F.; *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 1523-1529.

[2] Hans-Jörg Krüger; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 207-210.

### 2,4-Bisz(difenil-foszfino)-pentán alapú ligandumok előállítása és alkalmazása enantioszelektív szintézisekben

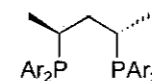
Témavezető:

Dr. Bakos József, egyetemi tanár, VE MK, Szerves Kémia tanszék

A biológiailag aktív vegyületek jelentős része optikailag is aktív. A biológiai aktivitás gyakran csak az egyik enantiomerhez kötődik, a másik izomer gyakran szennyezőanyag, amely feleslegesen terheli a szervezetet és a környezetet. Ezért fontos az enantioszelektív szintézisek kifejlesztése.

Katalitikus aszimmetrikus szintézissel optikailag inaktív vegyületből királis segédanyag (pl. reagens, katalizátor) felhasználásával nyerhetünk optikailag aktív vegyületet. A homogénkatalitikus aszimmetrikus szintézis királis ligandumot tartalmazó katalizátorral oldható meg. A 2,4-bisz(difenil-foszfino)-pentán (BDPP) enantiomerjei jó eredménnyel alkalmazható ligandumok aszimmetrikus szintézisek Rh- és Pt-tartalmú katalizátoraiban [1], pl. dehiro-aminosavak és Schiff-bázisok hidrogénezésére és sztirol hidroformilezésére.

A BDPP-vel analóg szerkezetű ligandumok szintézisével arra kerestünk választ, hogy az elektronikus és szterikus tényezők milyen mértékben módosítják a katalitikus rendszer aktivitását és szelektivitását. Ebből a célból a fenilcsoportokon hajtottunk végre szerkezeti változtatásokat.



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

Ar = 3,5-di-(CH<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-

Ar = 2,4-di-(CH<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-

Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OCH<sub>3</sub>

A BDPP analógok szintézisére három új reakcióutat dolgoztunk ki. Bizonyítottuk, hogy az optikailag tiszta pentán-2,4-diol ciklikus szulfátja jó elektrofil és kétfépes nukleofil szubsztitúcióval BDPP-vé alakítható. A nukleofil foszfitot - a szubsztituens minőségétől függően - P-C kötésfelhasítási reakcióban nyertük, vagy dietil-foszfitból állítottuk elő háromlépéses szintézissel. Az új vegyületek szerkezetét <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR spektroszkópiás vizsgálatok adatai alapján igazoltuk. Az új ligandumok Rh(I)-komplexeivel előkísérlet szintű összehasonlító vizsgálatot végeztünk dehidroaminosavak hidrogénezésére, Rh(I)- és Pt(II)-komplexeivel pedig sztirol hidroformilezésére.

Irodalom:

[1] Bakos J., Tóth I., Heil B., Markó L. *J. Org. Chem.* **46**, 5427 (1981)

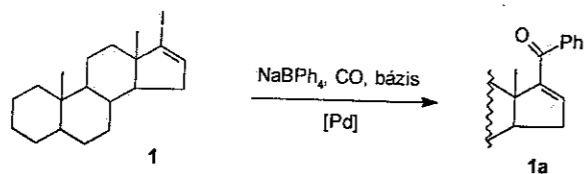
### Szteránvázas ketonok előállítása homogénkatalitikus karbonilezési reakcióban

Témavezető:

Skodáné dr. Földes Rita, egyetemi docens, Veszprémi Egyetem, MK, Szerves Kémia Tanszék

Aril ketonok homogénkatalitikus karbonilezési reakcióval történő előállítására viszonylag kevés módszer ismeretes:<sup>1</sup> átmenetifém-komplexek jelenlétében alkenil- vagy aril-halogenidekből, szénmonoxid alatt, fémorganikus vegyületekkel reagáltatva szintetizálhatók. A fémorganikus reagensek lehetnek bórsavszármazékok, aril-fluor-szilánok vagy ónvegyületek. A NaBPh<sub>4</sub>-ot karbonilezési reakciókban eddig még nem alkalmazták, segítségével csak homogénkatalitikus kapcsolásokat hajtottak végre aril-alkének és biarilok előállítása céljából.<sup>2</sup>

Munkám során szteránvázas ketonok előállítása volt a célom. 17-jód-5 $\alpha$ -adroszt-16-ént (1) reagáltattam Pd katalizátor és bázis jelenlétében CO atmoszférában NaBPh<sub>4</sub>-tal. Az 1a keton minél nagyobb hozammal történő előállításának érdekében változtattam a reakciókörülményeket: a katalizátor-komplex Pd/foszfin arányát, a bázist, az oldószert és a borát/szteroid arányt.



Az optimális körülmények megállapítása után egyéb kiindulási vegyületek átalakíthatóságát is vizsgáltam és arra a következtetésre jutottam, hogy alkenil-jodidok esetében teljes átalakulás érhető el, alkenil-bromidot használva viszont kevésbé jó hozammal játszódik le a reakció. Enol-triflátokkal a kívánt termékek mellett melléktermékként a direkt fenilezéssel keletkezett származékok is megjelentek. A szteránvázas aril-triflátok nem reagáltak. A termékek szerkezetét spektroszkópiás vizsgálatokkal igazoltam (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS, IR). Az előállított ketonok gyógyszerkémiai szempontból jelentős szekunder alkoholok kiindulási anyagai lehetnek.

[1] Thompson, D. J.: Carbonylation and Decarbonylation Reactions, *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds. Trost, B. M.; Fleming, I.), Vol. 3., pp. 1023-1026, Pergamon Press, Oxford (1991).

[2] Ciattini, P. G.; Morera, E.; Ortar, G. *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 4815-4818.

### Az izoprén lebomlási kinetikájának vizsgálata a troposzférában

Témavezetők:

Professor Michael J. Pilling, University of Leeds, School of Chemistry

Dr. Turányi Tamás docens, ELTE TTK, Fizikai Kémia Tanszék

A lombhullató növények által a legnagyobb mennyiségben a légkörbe bocsátott illékony szerves vegyület (*volatile organic compound*, VOC) az izoprén. Becslések szerint az izoprén emissziója teszi ki a biogén eredetű, nem-metán VOC-ok globális emissziójának közel felét. Az éves izoprén kibocsátás még az iparosított területeken sem elhanyagolható az antropogén VOC forrásokhoz képest. A VOC-ok lebomlása a troposzférában fotokémiai oxidációs folyamat, aminek eredményeként többek között ózon keletkezik. A képződött ózon mennyisége adott nitrogén-oxid (NO<sub>x</sub>) szint felett arányos a VOC mennyiséggel. Az izoprén telítetlensége miatt gyorsan reagál és ezáltal erősen megnövekedett ózonszinthez vezet kellően magas NO<sub>x</sub> koncentráció esetén. Az ózon szerepe rendkívül jelentős a troposzférakémiában: fotolízise hidroxilgyököt termel, ami tisztítja a levegőt, ugyanakkor azonban a fotokémiai szmog egyik fő komponenseként káros hatással van az élővilágra és az anyagokra.

Az izoprénoxidáció helyes leírása tehát a légkörkémia egyik központi kérdése. A jelenleg hozzáférhető, legnagyobb részletességű VOC fotooxidációs mechanizmus a Master Chemical Mechanism (MCM), amelyben csupán az izoprén lebomlása többszáz reakciót és köztiterméket tartalmaz. Hatalmas mérete miatt még korunk szuperszámítógépei sem teszik lehetővé használatát globális háromdimenziós szimulációkban, helyette csak erősen leegyszerűsített mechanizmusok alkalmazhatók. Az irodalomban eddig megjelent, izoprén lebomlását leíró redukált (explicit) és összevont (kondenzált, implicit) mechanizmusok létrehozása heurisztikus módszerekkel történt. Számos kondenzált mechanizmus globális modellekben is kipróbálták. Az első eredmények azt mutatták, hogy a dobozmodell összehasonlításban feltárt különbségek jelentősnek bizonyultak globális modellben is.

E tanulmányban az MCM izoprén lebomlási mechanizmus rendszeres, sebességérkenységi analízisen alapuló redukcióját, és a kapott mechanizmus tesztelését mutatom be. A célom az volt, hogy a troposzfériai körülmények széles tartományában a kulcs anyagfajták teljes mechanizmussal számított koncentrációját minél jobban visszaadó mechanizmust hozzak létre és így biztos kiindulási alapot teremtsék munkám további részéhez, egy globális modellekben is alkalmazható, az MCM-hez lehető leghűbb implicit mechanizmus létrehozásához.



Kókai Enikő, IV. évf. biomérnök hallgató  
 Patkás Gergely, IV. évf. vegyészmérnök hallgató  
 Pelle Krisztina, V. évf. vegyészmérnök hallgató  
 Taba Gabriella, IV. évf. vegyészmérnök hallgató  
 BME VEK

### Pozitív és negatív visszacsatolási hurkok az oszcillációs BZ reakcióban Kísérletek és szimulációk

Témavezetők:

Dr. Noszticzius Zoltán, egyetemi tanár, tanszékvezető, BME, TTK, Kémiai Fizika tanszék

dr. Wittmann Mária, tudományos főmunkatárs, BME, TTK, Kémiai Fizika tanszék

Az oszcillációs reakcióknak a dinamikai viselkedés szempontjából legfontosabb folyamatai az ún. pozitív és negatív visszacsatolási hurok. E hurkokban található a legfontosabb szerepet játszó intermedierek is.

A BZ reakció esetében a pozitív visszacsatolást egy autokatalitikus reakció adja, melynek köztitermékei a brómos-sav és a bróm-dioxid gyök. Negatív visszacsatolási hurokból kettő is van: az egyikben a brómos-savval reagáló bromid ion, a másikban a brómdioxiddal reagáló malonil gyök az inhibitor. Ez utóbbi esetben azonban nem volt ismeretes az inhibíciós reakció során képződő malonil-bromit köztitermék további sorsa.

TDK munkánk során megvizsgáltuk a malonil-bromit bomlástermékeit, melyek között oxálsavat is sikerült kimutatnunk (publikáció: Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 4023-4028). Eredményeink alapján a malonil-bromit háromféle mechanizmus szerint bomolhat, ezek relatív súlya és sebességi állandói nem ismeretesek. Modellszámításaink az ismeretlen sebességi állandók felderítését célozzák. Ezeket a numerikus szimulációkat azonban még csak most kezdtük el, ezért ebből végső konklúziókat még nem tudunk levonni.

Legfontosabb eredményünk (a publikációban közöltekén túl) a pozitív visszacsatolási hurokhoz kapcsolódik. Megállapítottuk ugyanis, hogy a polietilénlikol (amely egy, a BZ reakciót erősen zavaró polimer, és amelynek hatását olasz kutatók fedezték fel nemrég) úgy fejti ki hatását, hogy az egyik autokatalitikus intermediert, a brómos-savat termeli. E reakcióban az alkoholos hidroxil végcsoport szerepét valószínűsítettük. Ez az eredmény azért érdekes, mert az irodalomban azt feltételezték, hogy a polimer éteres oxigénjei a  $Ce^{4+}$  ionnal képeznek komplexet, tehát a hatást a negatív hurokkal próbálták kapcsolatba hozni. A valóságban azonban azt tapasztaltuk, hogy az etilénlikol monomer ugyanúgy perturbálja a BZ reakciót, sőt még hatásosabb is, mint a polimer (a polimerhez képest kisebb tömegű monomerrel tudtuk elérni ugyanazt a hatást).

Zádor Judit, IV. évf. vegyész hallgató  
 ELTE TTK

### A reakcióérzékenységek hasonlóságáról

témavezető: Dr. Turányi Tamás, docens, ELTE TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

Ha szobahőmérsékletű hidrogén-oxigén gázelegyet begyűjtünk, lángfront alakul ki, amely  $v_L$  sebességgel halad. A részletes reakciómechanizmus ismeretében számítani lehet a  $v_L$  lángsebességet, a lángfront keresztmetszetében a  $T(x)$  hőmérsékletprofil és az  $i$ -edik anyagfajta koncentrációjának  $c_i(x)$  profilját. A számítási eredmények függenek a  $k$  reakcióparaméterek értékétől. A  $\partial O_i / \partial k$  érzékenységi vektor megmutatja, hogy a paraméterek kis megváltozásának hatására hogyan változik meg a számítás  $O_i$  eredménye. Ismert tény, hogy az egyes érzékenységi vektorok hasonlítanak egymáshoz, de mennyiségileg ezt eddig még nem vizsgálták. Két,  $y$  és  $y'$  érzékenységi vektor különbözőségét a  $d = \min_{a,b} \sum_i \sqrt{(y_i - ay'_i + b)^2}$  számmal adtuk meg, tehát két vektor különbözősége nulla, ha egyik a másikkal nyújtással és eltolással fedésbe hozható.

Hidrogénben szegény, sztöchiometrikus és hidrogénben gazdag lamináris előkevert hidrogén-levegő lángok és térben homogén adiabatikus robbanások szimulációjából számított érzékenységeket tanulmányoztam. Az Origin programcsomag LabTalk nyelvén írtam egy olyan programot, mely kiszámítja az érzékenységi vektorok különbözőségét, és ábrázolja azt a gázelegy hőmérsékletének függvényében. Adiabatikus lamináris lángban a termékek termelődési sebességei között a számított hőmérséklet és gyökkoncentrációk, illetve az anyagok diffúziója miatt erős csatolás van. A szimulációk feltételeinek változtatásával ezeket a csatolásokat sorra megszüntettem. A reakcióérzékenységi vektorok különbözőségét bemutató ábrák jól mutatták a csatolások jellegét.

Az érzékenységi vektorokat ún. "pókháló" ábrák segítségével is összehasonlítottam. Ezek az ábrák alkalmasak arra, hogy számos vektor korrelációját gyorsan áttekinthessük. Megállapítható, hogy az érzékenységi vektorok elemei gyakran erősen korreláltak, ami az ún. *belső hasonlóság* elméletével értelmezhető. Az érzékenységi vektorok belső hasonlósága minden olyan dinamikai rendszerben észlelhető, ahol az összes változó elsősorban egyes kitüntetett változókon keresztül csatolt. A lángok esetén ilyen kitüntetett változók a hőmérséklet, illetve a nagy reaktivitású gyökök koncentrációi. Érdekes és nagyon szabályos viselkedést mutattam ki térben homogén robbanások esetében.

### Adszorpció és deszorpció paraméterek meghatározása katalitikus gyulladási mérésekből

Témavezetők:

Dr. Turányi Tamás, docens, ELTE TTK, Fizikai Kémia Tanszék  
Perger Tamás, PhD hallgató, ELTE TTK, Fizikai Kémia Tanszék

Gázfázisban az éghető anyagok az oxigénnel csak magas hőmérsékleten reagálnak. Ha azonban katalitikus felület van jelen, akkor a katalizátor felületén már alacsony hőmérsékleten is lejátszódik a reakció. Például ha hidrogén-oxigén gázelegybe tiszta platinalemezt helyeznek, akkor először a felületet nagyrészt a nagyobb megkötődési együtthatójú hidrogénatomok borítják be. A felületen levő hidrogén és oxigénatomok lassan reagálnak egymással és a felületi reakció a sebességmeghatározó. A hőmérséklet növelésére a felületi reakció meggyorsul, a gyulladás pillanatában a hidrogénatomok nagy része deszorbeálódik. A gyulladás után már minden felületen adszorbeálódó atom gyorsan elreagál, a reakció sebességét a gázok diffúziója a felülethez határozza meg.

Éghető anyag - oxigén gázelegyek katalitikus gyulladását úgy vizsgálták, hogy platina szálra vagy lemezre ismert összetételű gázkeveréket áramoltattak, és mérték a katalitikus gyulladás hőmérsékletét. Szén-monoxid esetére az alábbi képlet vezethető le a kísérleti és modellparaméterek közötti összefüggésre a gyulladás pillanatában:

$$1 = \frac{A_{1d} E_{1d} B}{\gamma S - 1} \exp\left(-\frac{E_{1d}}{RT_{ign}}\right)$$

ahol  $B$  és  $\gamma$  a kísérleti paraméterekből és a mért  $T_{ign}$  gyulladási hőmérsékletből számítható,  $S = S_1/S_2$  a két reaktáns megkötődési együtthatóinak hányadosa,  $A_{1d}$  és  $E_{1d}$  az éghető anyag deszorpció együtthatójának preexponenciális tényezője és aktiválási energiája. Feldolgoztunk több, az irodalomban közölt, a gyulladási hőmérséklet mérésére vonatkozó kísérleti adatsort és a fenti egyenletet felhasználva paraméterbecsléssel az alábbi értékeket kaptuk. Ezek az első, mérési eredményekből számított értékek az CO deszorpciójának aktiválási energiájára és a CO és O<sub>2</sub> reaktánsok megkötődési együtthatóinak hányadosára:

$$S_{CO} / S_{O_2} \text{ (Pt polikristály)} = 46.8 \pm 6.1$$

$$E_{1d} \text{ (CO/Pt polikristály)} = 118.9 \pm 13.2 \text{ kJ/mol}$$

### A hipoklorit - klórdioxid reakció kinetikája és mechanizmusa

Témavezető:

Dr. Fábíán István, docens, DE, TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A hipoklórossav - klorit közötti reakciót klórdioxid előállítására elterjedten alkalmazzák, így nagy gyakorlati jelentőséggel bír. Ez a reakció fontos szerepet játszik a kloritonnal végbemenő oxidációs folyamatokban is. A klorit kloridionná történő redukciója négy elektron átmenettel járó folyamat, ez nem mehet végbe egyetlen lépésben. A reakcióban közbenső oxidációs állapotú klorvegyületek (pl. HOCl) jelennek meg. Adott körülmények között ezek gyorsan reagálhatnak a kloritonnal. Így értelmezhető az is, hogy a redukálószer ellenére a reakcióban magasabb oxidációs állapotú termékek is képződnek.

A hipoklórossav-klorit reakciót az elmúlt évtizedekben a nagy gyakorlati és elméleti jelentőségének köszönhetően kiterjedten vizsgálták. A korábbi vizsgálatok szinte kizárólag csak a semleges-lúgos pH-tartományra korlátozódtak, savas pH-tartományban kevés megbízható eredmény született. A hipoklórossav-klorit reakció savas pH tartományban jóval gyorsabb, így ilyen körülmények között jelentősége megnő. Mindeddig nincs olyan kinetikai modell, amely értelmezni tudná a hipoklórossav és klorit közötti reakciót savas pH tartományban, ennek hiányában a klorit egyéb reakciórendszereinek értelmezése is nehézkessé válhat.

Egyik lényeges kérdés, hogy a korábban végterméknek tekintett ClO<sub>2</sub> nem reagál-e a HOCl feleslegével. A hipoklórossav - klorit reakcióban, semleges pH-tartományban és nátrium-hipoklorit feleslegében a termék klórdioxid fogyását tapasztaltuk, ami a hipoklórossav - klórdioxid reakciónak köszönhető.

Ennek a munkának a fő célja a hipoklórossav - klórdioxid reakció részletes vizsgálata, annak kiderítésére, hogy milyen jelentősége van ennek a hipoklórossav - klorit reakciónak. A reakció sztöchiometriáját ionkromatográfias technikával, illetve jodometriás titrálási módszer segítségével tanulmányoztuk, a kinetikai méréseket fotometriás technikával végeztük. Az eredmények ismeretében javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára, amely segítségével a reakció sajátosságai értelmezhetők. Megállapítottuk, hogy a HOCl - ClO<sub>2</sub> reakciónak savas tartományban igen kicsi, semleges és enyhén lúgos pH-tartományban azonban jóval nagyobb jelentősége van a HOCl - ClO<sub>2</sub> reakciónak.

### Katalitikus H/D csere vizes közegben

Témavezető:

Dr. Joó Ferenc, egyetemi tanár, tanszékvezető, DE, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

Az izotópcserés eljárások egyaránt hasznosak abban, hogy izotóppal jelöljük a szervezetben fontos tevékenységet kifejtő anyagokat, mint például a gyógyszereket, de a kémiai reakciók mechanizmusának felderítésében is elengedhetetlen szerepet játszanak. Ugyan számos közlemény foglalkozik a vízdioxid-foszfin komplexek hidrogénezési és hidroformilezési reakciói során tapasztalt termék deuterálódásával, de tudásunk szerint eddig még nem tanulmányozták a víz, mint oldószer és a gázfázis között, a szubsztrátum jelenlétében vagy nélküle bekövetkező izotópcserét.

Ennek megfelelően a kísérleteimben a  $D_2O/H_2$ , valamint a  $H_2O/D_2$  között lejátszódó H/D izotópcserét tanulmányoztam in situ közepes nyomású NMR spektroszkópiával a korábban már jól jellemzett átmenetifém-foszfin katalizátorok jelenlétében:  $[RhCl(TPPMS)_3]$ ,  $[RuCl_2(TPPMS)_2]$ ,  $[RhCl(PTA)_3]$ ,  $[RuCl_2(PTA)_4]$ ,  $[RhCl(TPPTS)_3]$  és  $[RhCl(DPPETS)]$ , ahol TPPMS=*meta*-szulfonátófenil-difenil-foszfin, TPPTS=*tris*-*meta*-szulfonátófenil-foszfin, PTA=1,3,5-*triaz*a-7-foszfaadamantán, DPPETS=*tetra*szulfonátó-*bis*-(difenilfoszfino)-etán.

A  $[RhCl(TPPMS)_3]$ , a  $[RuCl_2(TPPMS)_2]$ , a  $[RhCl(PTA)_3]$ , a  $[RuCl_2(PTA)_4]$  és a  $[RhCl(TPPTS)_3]$ , aktívnak bizonyult a  $D_2O$  és a  $H_2$  közötti (illetve a fordított) izotópcserében, míg a DPPETS Rh-komplexe nulla aktivitást mutatott még magasabb hőmérsékleten is:



A Ru és a Rh TPPMS komplexei már szobahőmérsékleten  $TOF=1252 \text{ h}^{-1}$  illetve  $800 \text{ h}^{-1}$  sebességgel katalizálják a H/D-cserét a savas pH tartományban. A pH növelésével a sebesség egyre csökken, míg erősen lúgos közegben az aktivitás zérus. A PTA komplexek azonos körülmények között lényegesen kisebb sebességgel katalizálják a H/D-cserét (10-50 TOF). A sebesség a pH függvényében maximumgörbe szerint változik, a maximális aktivitás pH=7 körül mérhető. A D/H csere (2) sebességét összehasonlítva a H/D cserével lényeges eltérést nem tapasztaltam, az izotópeffektus kis mértékűnek bizonyult.

Az egyes katalizátorok esetén az aktivitások pH függvényében történő változása egyrészt a különböző hidridrészecskék egyensúlyi megoszlásával, valamint a PTA-komplexek esetében a ligandum protonálódási sajátágaival értelmezhetők.

### Vízdioxid-foszfin tartalmú Ru-nitrozilkomplex előállítása és katalitikus alkalmazása

Témavezető:

Dr. Kathó Ágnes, tudományos főmunkatárs, DE, TTK, Fizikai Kémiai tanszék

Az újabb kutatások rámutattak, hogy a környezetszennyezőként üldözött NO számos alapvető élettani funkciót befolyásol. Ezek a felismerések fokozott érdeklődést váltottak ki a vegyület és komplexeinek reakciói –főként a vízben lejátszódók- iránt.

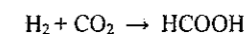
Célul tűztem ki, hogy előállítsam az irodalomban részletesebben tárgyalt  $[RuCl_3(NO)(PPh_3)_2]$  vízdioxid analógját, és tanulmányozzam vizes közegű reakcióit.

A  $K_2[RuCl_5NO]$  monoszulfonált-trifenilfoszfinnal (TPPMS) való szubsztitúciós reakciójában TPPMS: $K_2[RuCl_5NO]>2$  esetén a célvegyület mellett jelentős mértékben keletkezik egy eddig nem azonosított melléktermék, míg a 2:1 aránynál 47% konverzióval állítható elő a  $[RuCl_3(NO)(TPPMS)_2]$ . Ugyancsak előállítottam a vegyületet  $RuCl_3$ , TPPMS és szerves nitrozószármazék, a Diazald (N-metil-N-nitrozó-*p*-toluol-szulfonamid) használatával [K. G. Caulton: Coord. Chem. Rev., 14, 315 (1975)].

A komplexet elemvizelés, IR,  $^1H$ - és  $^{31}P$ -NMR segítségével jellemeztem. Megállapítottam, hogy szerkezete hasonló a  $[RuCl_3(NO)(PPh_3)_2]$  komplexéhez. Az oktaéderes geometriájú komplexben a NO-csoport axiálisan koordinálódik, a két TPPMS az ekvatoriális síkban egymáshoz képest transz helyzetben van.

Spektrofotometriás és pH-potenciometrius mérésekkel igazoltam, hogy a komplex lúgos közegben hidrolizál, vizes oldata reagál oxigénnel és TPPMS-sel, valamint TPPMS feleslegben hidrogénnel is. NMR-mérések alapján kétfajta hidrid kialakulását igazoltam.

A komplexet katalizátorként alkalmaztam a  $CO_2$  katalitikus hidrogénezésében:



A reakciót közepes nyomás alkalmazása mellett, zafir NMR csőben vizsgáltam. Az oldat pH-ját  $^{13}C$ -NMR spektrumok segítségével állapítottam meg, és a képződő formiát anion mennyiségének növekedését  $^1H$ -NMR mérések alapján követtem. Vizsgáltam a  $CO_2$  nyomás, a  $H_2$  nyomás, a katalizátor koncentráció és a TPPMS feleslegének hatását a reakcióra.

Méréseim alapján javaslatot tettem a reakció mechanizmusára. Eredményeimet összehasonlítottam a NO-t nem tartalmazó  $[RuCl_2(TPPMS)_2]$  által katalizált redukció eredményeivel [F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasi, J. Elek: Chem. Commun., 971 (1999)].

### A $[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$ komplex katalitikus aktivitásának vizsgálata a $\text{CO}_2$ hidrogénezésében

Témavezető:

Dr. Joó Ferenc, egyetemi tanár, tanszékvezető, DE TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

A  $\text{CO}_2$  nélkülözhetetlen vegyület a földi élet számára a fotoszintézis miatt, ugyanakkor az emberi tevékenység miatt a légkörbe kerülő  $\text{CO}_2$  az üvegházhatás legfőbb okozója. Ezért tűztük ki célul olyan hatékony folyamat kidolgozását, melynek során a  $\text{CO}_2$ -ot vizes fázisban homogén katalitikus redukcióval más hasznos ipari nyersanyaggá alakíthatjuk. Az előzetes vizsgálatok szerint míg vizes közegben, 40 bar össznyomáson és 354 K hőmérsékleten a ródiium-katalizátorok hidrogénezik nagy sebességgel a  $\text{CO}_2$ -ot ( $7260 \text{ h}^{-1}$  TOF) (TOF=átalakult szubsztrátum anyagmennyisége/katalizátor anyagmennyisége/idő), addig szerves fázisban a ruténium trimetilfoszfin-komplexei bizonyultak különösen hatékonyak. Ennek megfelelően a ródiumnak a trimetilfoszfin vízóldható analógiával, a PTA-val (PTA=1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán) alkotott komplexét vizsgáltam meg, hogy milyen körülmények között alkalmazható a  $\text{CO}_2$  hidrogénezésére.

A reakcióelegyeket közepes nyomásig ( $p < 120$  bar) használható zafir nmr csövekben állítottam össze, majd a reakciókat in situ követtem  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR spektroszkópiával.

Megállapítottam, hogy a  $[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$  és három ekvivalens PTA vizes oldatát 80 bar hidrogén nyomás alá helyezve enyhén savas és lúgos közegben *cisz-mer*- $[\text{Rh}_2\text{Cl}(\text{PTA})_4]$ , míg erősen lúgos pH-n ( $\text{pH} > 12$ )  $[\text{RhHX}(\text{PTA})_4]$  ( $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$ ) részecske képződik. Erősen savas oldatban a komplex elbomlik és a PTA kicsapódik az oldatból.

Míg a  $[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$  komplex vizes oldata a szén-dioxidot  $17,0 \text{ h}^{-1}$  TOF sebességgel redukálta formiáttá enyhe körülmények között ( $T=323 \text{ K}$ ,  $p[\text{H}_2]=50$  bar,  $p[\text{CO}_2]=58$  bar), addig a  $\text{NaHCO}_3$ -ot mintegy  $32,0 \text{ h}^{-1}$  TOF aktivitással. Mindez a korábban használt aminoknak esetlegesen a pH-t is befolyásoló szerepére utalt. Ennek megfelelően vizsgálataim szerint az aktivitás a pH függvényében egy maximumgörbét ír le. A maximális aktivitás 6,1-es pH-értéknél  $160,1 \text{ h}^{-1}$  volt. A részletes méréseink szerint míg a sebesség a katalizátor koncentrációjával lineárisan, a gázok nyomásával telítési görbe szerint változik, addig a  $\text{Cl}^-$  és a PTA feleslege már kis koncentrációkban is jelentősen gátol. A reakciósebesség hőmérséklet függéséből meghatározható aktiválási energia  $20,9 \text{ kJ/mol}$ -nak adódott. Ez az érték nem sokkal kisebb, mint amit a  $[\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3]$  esetében határoztak meg ( $25 \text{ kJ/mol}$ ).

## Reakciókinetika és katalízis B

### Szilárd savak alkalmazása szerves kémiai átalakulásokban

Témavezető:

Dr. Molnár Árpád, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék

Az elmúlt években a Szerves Kémiai Tanszéken jelentős kutatások folynak új, szilárd fázisú elektrofil katalizátorok előállításával, vizsgálatával és alkalmazásával kapcsolatban. Ezen a kutatási irányban megfelelően céloztuk meg az MCM-41 típusú szilárd, felületükön propilszulfonsav- illetve fenilszulfonsav-csoporttal módosított savas jellegű katalizátorok előállítását templáttal elősegített szol-gél technikával, a szilikagél funkcionálizálását 1,3-propánszultonnal és feniltriotoxiszilánnal. Összehasonlítás céljából a tesztreakciókat elvégeztük a Degussa cég által gyártott Deloxán nevű katalizátorral. Munkánk során kiterjedten foglalkoztunk heterogenizált heteropolisavak vizsgálatával, amelyeknél a hordozó szerepét szénnanocsövek töltik be.

Az előállítása után számos teszt reakciót végeztük annak érdekében, hogy a minták katalitikus tulajdonságait megvizsgáljuk. Az észterképződés, pinakolátrendeződés a 2,5-hexándiol gyűrűzáródása valamint a Fridel-Crafts-alkilezési reakciók esetében a szerves funkciókkal módosított polisziloxán vázas katalizátorok aktívnak és szelektívnek bizonyultak. A katalizátorok aktivitása a regenerálás után sem csökkent jelentősen.

A szénnanocsövekkel heterogenizált heteropolisavak aktivitásának vizsgálata során szintén végeztünk Fridel-Crafts-alkilezést, és -acetilezést, a propionaldehid ciklotrimerizációját, a 2-feniletanol és metanol éterképződési reakcióját, a ciklohexanon és etilenglikol acetáلكépződését valamint az 5-*terc*-butil-1,2,3-trimetilbenzol és toluol közötti átalkilezési reakciót. A katalizátorok e reakciók során aktívnak bizonyultak és jelentős aktivitást mutattak újrafelhasználás után is.

A katalizátorok fizikai tulajdonságainak vizsgálata során felületi piridinadszorpciót vizsgáltunk infravörös technika segítségével, amely alkalmas az aktív Bronsted- és Lewis-savas centrumok relatív mennyiségét meghatározására. Az aktív savas centrumok koncentrációját ugyanakkor titrálási módszerrel határoztuk meg.

### CH<sub>2</sub> és C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> csoportok termikus és fotolitikus bomlásának vizsgálata Ru(001) felületen

Témavezetők:

Dr. Kiss János, tudományos tanácsadó, SZTE, TTK, MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport  
Kis Attila, tudományos segédmunkatárs, SZTE-MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport

Számos heterogén katalitikus folyamat lehetséges köztermékei az általunk vizsgálni kívánt alkil-csoportok, amelyek rendkívül rövid átlagos élettartama nem teszi lehetővé spektroszkópiai tanulmányozásukat az ipari folyamatokra jellemző magasabb hőmérsékleten és nyomáson. A jelen munkában a metilén- és etil-jodid termikus és fotolitikus bomlását tanulmányoztuk tiszta és oxigénnel borított Ru(001) felületen a képződő alkil-csoport reakcióképességének vizsgálata céljából. Kísérleteinket ultranagy-vákuum (UHV) körülmények között ( $p=1-1,5 \cdot 10^{-9}$  Pa) 100-1300 K hőmérséklettartományban végeztük. A felületi reakciókat termikus deszorpciós spektroszkópiával (TDS), valamint ultraibolya- és röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával (UPS, XPS) követtük.

Tiszta Ru(001) felületen kis borítottság esetén mind a CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, mind a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I disszociatíven adszorbeálódik 110 K-en. A felületi borítottság növekedésével a molekuláris adszorpció válik meghatározóvá. A C-I kötés szakadása 200 K alatt végbemegy mindkét vegyület esetében, a bomlás eredménye adszorbeált állapotú CH<sub>2</sub> és C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. A CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> molekulában nagyobb borítottság esetén azonban a két C-I kötés nem egyidejűleg hasad el, amire a CH<sub>3</sub>I deszorpciója utal. 200 K felett mindkét csoport (CH<sub>2</sub> és C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) etilidin (CCH<sub>3</sub>) közbenső forma képződésével alakul tovább, amely 300-450 K hőmérséklettartományban stabilis. 1200 K felett csak nagyobb szénatomszámú klaszterek maradnak a felületen.

Oxigénes felületen a CH<sub>2</sub> és CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> parciális oxidációja játszódik le 200 K és 340 K között, ennek eredményeként formaldehid képződik, melynek mennyisége az oxigén-borítottsággal párhuzamosan növekszik. A kapcsolódási reakció itt is lejátszódik, azonban az etilidin mennyisége a formaldehid felületi koncentrációjával arányosan csökken. Ezenkívül kis mennyiségben CO, CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O is keletkezik. Az oxigén stabilizáló hatása miatt a C-I kötés 100 K-nel magasabb hőmérsékleten hasad el, mint a tiszta felület esetében.

### A glicin fotodegradációjának vizsgálata gerjesztett $\text{TiO}_2$ félvezető felületén

Témavezető:

Dr. Horváth Attila, egyetemi tanár, tanszékvezető, VE TK, Általános és Szervetlen Kémia T.

Az elmúlt néhány évtized során egyre növekvő érdeklődéssel vizsgálták a biológiailag aktív vegyületek (porfirinszármazékok, -komplexek; enzimek stb.) fotokémiáját. Az élő szervezetben betöltött szerepük szerint az aminosavak közül, minden bizonnyal, legjelentősebbek az általunk is vizsgált  $\alpha$ -aminosavak, melyek fehérjék és más bioaktív vegyületek alkotóelemei.

Az Általános és Szervetlen Kémia Tanszéken folyó szervetlen fotokémiai kutatások egy része a heterogén közegben lejátszódó fotokémiai reakciók részleteinek megismerését célozza. TDK munkámban a legegyszerűbb  $\alpha$ -aminosav, a glicin gerjesztett  $\text{TiO}_2$  felületen lejátszódó reakcióit tanulmányoztam.

Kísérleteim során a glicin kezdeti bomlási sebességének pH-függését vizsgáltam ( $I=0.1$ , pufferált rendszerben). Termékanalízis alapján megállapítottam - az irodalomban találtakkal összhangban - hogy a fotoreakció kezdeti szakaszában képződő ammónia a kimutatható nitrition köztiterméken keresztül nitrátiónná oxidálódik. A kezdeti bomlási sebesség vs pH ábra egy-egy jellegzetes szakaszát reprezentáló pH értéknél (8,57; 6,1; 2,34) ellenőriztem a fotoreakció nitrogén mérlegét. További kísérleteimben megvizsgáltam a reakciósebesség függését a kezdeti glicin koncentrációjától. A  $\text{pH}=8,57$  ill.  $\text{pH}=6,1$ -jú oldatokban,  $7,5 \times 10^{-5}$  -  $7,5 \times 10^{-4}$  M koncentráció-tartományban mért reakció sebességek alapján megállapítottam, hogy a fotoreakció Langmuir-Hinshelwood kinetikai összefüggéssel írható le.

A kísérleti eredmények alapján javaslatot tettem a fotoreakció mechanizmusára.

### A metanol formaldehiddé történő átalakításának katalitikus lehetősége

Témavezetők:

Dr. Erdőhelyi András, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék

Hancz András, egyetemi tanársegéd, SZTE, TTK, Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék

Az olcsó, nagy mennyiségben rendelkezésre álló nyersanyagokból az ipar számára értékes vegyületek előállítása fontos kutatási terület. Számos ipari folyamatban jelentős szerepe van a formaldehidnek, így a kis szénatomszámú vegyületekből történő szintézisével világszerte foglalkoznak a kutatók.

Az irodalomból kiderült, hogy a metán átalakításának kitűnő katalizátora a  $\text{MoO}_3$ , amelyet számos más ipari folyamatban is használnak. Mivel az iparban általában hordozós katalizátorokat alkalmaznak, a kutatások jelentős része a különböző hordozós  $\text{MoO}_3$ -okkal foglalkozik.

Munkám során a szilícium-dioxid hordozóra felvitt alkáli-monolibdátok katalitikus aktivitását hasonlítottam össze a metanol formaldehiddé történő átalakításának folyamatában. A méréseket tömegspektrométerrel, oxigénmentes körülmények között, valamint oxigén jelenlétében végeztem és az eredményeket a  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -hoz hasonlítottam.

Vizsgáltam, hogy a katalizátortól és a körülményektől függően milyen a termékösszetétel, illetve, hogy az adott körülmények között mely katalizátor a legaktívabb.

Az eredmények azt mutatták, hogy oxigén jelenlétében az alkáli-molibdától függ a termékösszetétel, az alkáli-fém méretének növekedésével a formaldehid képződése válik elsődlegessé, ami a torzult tetraédes szerkezet következménye lehet.

Oxigénmentes környezet esetén a termékösszetétel független volt attól, hogy milyen katalizátort használtam; csak a termékképződés sebességét befolyásolta az alkáli-fém jelenléte.

A mérések igazolták, hogy a metanol parciális oxidációjában a  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  és a  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  közel azonos aktivitású, viszont oxigén jelenlétében a  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on szelektívebb a formaldehid képződése.

A  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  katalizátor bizonyult a legszelektívebbnek a metanol formaldehiddé történő átalakításában, ami nem meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy a felületi Mo/Si arány ebben az esetben a legnagyobb.



### H<sub>2</sub>S: katalizátor méreg vagy promotor?

Témavezető:

Dr. Erdőhelyi András, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék

TDK munkám során feladatomban az volt, hogy vizsgáljam meg a kén-hidrogén, mint általános katalizátor-méreg hatását a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakcióra Rh/TiO<sub>2</sub> és Rh/SiO<sub>2</sub> katalizátorokon, valamint a reakciót felépítő, független folyamatokra is.

A CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> reakció ipari megvalósításának gátat szab a katalizátor felületére történő jelentős szénlerakódás. Az egyik ipari megvalósítására kidolgozott módszernél, az ún. SPARG-eljárásban kénnel passzívált hordozós Ni katalizátoron hajtják végre a reakciót. A kénnel történt kezelés csökkenti ugyan a reakció sebességét, de csökkenti a szénkiválást is, ami a folyamatra nézve sokkal nagyobb dezaktiválódást jelenthetne. A CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> reakció vizsgálata során a fent említett eljárásból kívül a kéntartalmú vegyületek hatását tudomásunk szerint nem, vagy csak alig vizsgálták, holott az alapanyagul szolgáló földgázokban mindig van több-kevesebb kéntartalmú vegyület.

A Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátor jóval aktívabb a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakcióban, mint a Rh/SiO<sub>2</sub>. Megállapíthatjuk, hogy a Rh/TiO<sub>2</sub>-on CO/H<sub>2</sub> arány nagyobb volt, mint a Rh/SiO<sub>2</sub>-on. A reakcióelegyhez adagolt H<sub>2</sub>S mindkét hordozón drasztikusan csökkenti a konverziót, de Rh/TiO<sub>2</sub>-on a CO/H<sub>2</sub> arány időben jelentősen megnő. A felületi szén mennyisége H<sub>2</sub>S jelenlétében csökken. Ugyanezt a hatást értük el kén-hidrogénes előkezeléssel is, csak hogy itt a konverzió időben nem változott. A katalizátor redukálásának hőmérséklete mindkét hordozó esetében csak kis mértékben befolyásolta a reakciót.

A CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakcióban Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátornál azonos kísérleti körülmények között a metán képződés felületi fématomra vonatkoztatott sebessége egy nagyságrenddel nagyobb, mint a Rh/SiO<sub>2</sub>-nál. A H<sub>2</sub>S a Rh/TiO<sub>2</sub> esetében megnöveli, de a SiO<sub>2</sub> hordozós Rh katalizátoron csökkenti a konverziót. A felületi szén reakcióképessége nem változott, de mennyisége kis mértékben megnő a kén-hidrogén hatására.

A jelenségeket a részben redukált TiO<sub>2</sub> hordozó és a H<sub>2</sub>S kölcsönhatásával magyaráztuk.

### Ar<sup>+</sup>-bombázás hatásának vizsgálata TiO<sub>2</sub>(110)-(1x2) felületen pásztázó alagútmikroszkópiával

Témavezető:

Dr. Berkó András, tudományos főmunkatárs, SZTE, Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék, MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport.

Az oxidfelületek ionbombázásával kapcsolatban általános az a megfigyelés, hogy a felületi ill. felület közeli sztöchiometria lényegesen megváltozik, az oxigénatomok preferált eltávolításával a felület redukálódik. Ilyen változásokat a heterogén katalízisben hordozóként alkalmazott TiO<sub>2</sub>-felületek esetében is tanulmányoztak. A pásztázó alagútmikroszkópia kitűnően alkalmas a nanométeres tartományban is felületi struktúrák morfológiai jellemzésére. Az oxidfelület szerkezete lényegesen befolyásolja a kialakuló nemesfém-nanoklaszterek diszperzítését, s ezáltal a katalitikus reakciót. Az oxigénhiányos helyeken a fématomok jóval erősebben kötődnek, s így a nemesfém agglomerációja nagymértékben gátolt.

Először megvizsgáltuk, milyen változást okoz az azonos ideig tartó, különböző energiájú ionokkal történő bombázás a felület morfológiájában. 0,5 keV-os Ar<sup>+</sup>-bombázás után azt észleltük, hogy a tiszta felületre jellemző [001] irányú sorszerkezet alapvetően perturbálódott, bár a teraszélek még detektálhatóak maradtak. A nagyobb nagyítású képen mindenütt kör alakú, kb 2-3 nm átmérőjű szemcsék jelentek meg az oxid felületén. A 1,5 keV-os Ar<sup>+</sup>-bombázást követően a szemcsék mérete megnőtt, a méreteloszlás kiszélesedett.

Részletesen tanulmányoztuk az előzőleg ionokkal bombázott felületek termikus kezelésének hatására kialakuló jellegzetes szerkezeteket is. A bombázott felület 700 K-re történő fűtése azt eredményezi, hogy (1x1) atomi teraszok alakulnak ki, melyeken 2-3 nm átmérőjű és 0,20 nm magasságú 0D kvantumpöttyök ill. ezek [001] kristálytani irányba rendezett füzerei jönnek létre. 900 K-re történő felfűtés eredményeként már jó közelítéssel visszaáll az eredeti (1x2) szerkezet.

Eredményeink alapján feltételezhetjük, hogy az Ar<sup>+</sup>-bombázás a felületi oxigénatomok szelektív távozását, és kb. 2 nm átmérőjű, viszonylag stabil, 0D Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-nanorészecskék kialakulását is előidézi, amelyek 1D füzerekké kapcsolódnak össze. A bombázás és az azt követő enyhe termikus kezelés hatására kialakuló stabil morfológiájú struktúrákat első közelítésben (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>5</sub> sztöchiometriájú szerkezetekkel azonosítottuk.



### Szilikába zárt lantanida-triflátok előállítása és katalitikus felhasználása

Témavezető:

Dr. Molnár Árpád, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Szerves Kémiai Tanszék

A trifluormetil-szulfonsav sói, a triflátok az utóbbi időben sokat vizsgált, szerves kémiai szintézisekben jelentős katalizátorok. Az általuk katalizált folyamatokat három nagy csoportba sorolhatjuk: szén-szén, szén-oxigén, szén-nitrogén kötés kialakulása. Ezekben a reakciókban elsősorban a következő ionok triflátsói váltak be:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ .

Mivel a triflátsók jól oldódnak vízben, illetve poláros oldószerben (kis szénatom számú alkoholokban), ezért célszerű a sók heterogén formába történő átvitele, hiszen így kis mennyiségű katalizátor visszanyerése is könnyen megoldható. A TDK dolgozatban  $\text{La}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  és  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  heterogenizálását és katalitikus vizsgálatát végeztem el.

A heterogenizálást tetraetoxi-szilán hidrolízisével, szilikamátrixba zárással értük el. A legfőbb követelmény a szilikába zárással szemben, hogy a reakció során a só ne szivárogon ki az oldószerbe. A nyert katalizátorokat a következő tesztreakciókkal ellenőriztük:

Észteresséssel: 2-feniletanol, 1-feniletanol, ciklohexanol és 1-metilciklohexanol ecetsav-anhidriddel reagáltatva;

Izopropilezéssel: benzol izopropil-metiláttal reagáltatva;

Diels-Alder reakcióval: ciklopentadién metil-vinilketonnal reagáltatva.

A termékanalízist gázkromatográfiásan végeztük el, illetve GC-MS-módszert használtunk egyes termékek azonosítására. A katalizátorok sótartalmát infravörös spektroszkópiával, az aktív savas centrumokat piridines abszorpcióval vizsgáltuk.

Megállapítottuk, hogy a szilikába zárt triflátsók aktív és szelektív katalizátorok a vizsgált reakciókban. A katalizátorok többszöri felhasználás során csak kismértékű aktivitás csökkenést mutatnak, ami arra utal, hogy az aktív anyag vesztesége csekély, vagyis a szilikába záras heterogenizálásra alkalmas módszer.

### Titán-, vanádium- és cirkónium-tartalmú MCM-41 katalizátorok szintézise, vizsgálata és alkalmazása

Témavezetők:

Dr. Halász János, egyetemi docens, SZTE, TTK, Alkalmazot és Környezeti Kémiai Tanszék  
Méh Dóra, PhD hallgató, SZTE, TTK, Alkalmazot és Környezeti Kémiai Tanszék

A folyadékfázisú oxidációs reakciókban megnyilvánuló nagy aktivitás és szelektivitás irányította a figyelmet az izomorf helyettesítéssel nyert redox tulajdonságú zeolitkatalizátorokra, melyek közül a TS1-et (Ti-ZSM5) iparilag is alkalmazzák. A TS1 0,55 nm-es pórusmérete azonban határt szab az átalakítható molekulák tekintetében. Az elmúlt években nagy figyelem irányult egy új típusú mezopórusos szilikátsaládra (M41S) melynek tagjai 1,5-10 nm méretű pórusokat tartalmaznak. Ezek az anyagok, hasonlóan a zeolitokhoz, szűk pórusméreteloszlással rendelkeznek. A család egyik jellegzetes tagja a 90-es évek elején előállított hexagonális mezopórusos MCM-41, ami potenciális katalizátor lehet a nagyobb méretű szerves molekulák környezetbarát,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal történő szelektív oxidációjában, ha sikerül megfelelő oxidációs centrum kialakítása.

A munkám első részében a Ti-, V-, és Zr-MCM-41 katalizátorminták szintézisét végeztem el. A szintézis egyik érzékeny pontja az átjárható csatornarendszer kialakítása, ami a templátmolekulák (cetil-trimetilammónium-bromid) eltávolítását jelenti a kristályosítást követően. A templáttávolítás szokásos módszerével, azaz 540 °C-on oxigénnel történő kiegészítéssel a hexagonálisan rendezett csövek falai részben összeolvadnak, sérülnek. A tanszéken bevezetett új eljárással, a 150 °C-on ózonnal történő kiegészítéssel, feltételezésünk szerint ez csökkenthető. Valószínű, hogy az így előállított katalizátor más jellegű aktív centrumokkal rendelkezik. Ennek bizonyítására modellreakciókat használtunk: a ciklohexán, ciklohexén és vinil-ciklohexén folyadékfázisú oxidációját tanulmányoztuk.

A katalizátorok jellemzését különböző fizikai és kémiai módszerekkel végeztük. A hőkezelés hatását termikus analízissel követtük, a kristályosságot röntgen-diffraktometriás mérésekkel, a helyettesítő fématomok jelenlétét infravörös-spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk. A fajlagos felületet BET izoterma segítségével határoztuk meg. Megállapítottuk, hogy az alacsony hőmérsékletű (ózonos) templáttávolítás során a szerkezet kevésbé sérül, az eredeti csatornarendszer marad meg, s valószínű, hogy a helyettesítő atomok rácspozíciót foglalnak el.

### MCM-41 típusú anyagok módosítása

Témavezető:

Dr. Kiricsi Imre, egyetemi tanár, tanszékvezető, SZTE, TTK, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

A mikropórusos szerkezetű zeolitok különösen hatékonyak bizonyultak kis méretű molekulák különböző reakciókban történő átalakítására. Alkalmazásuknak azonban határt szab pórusaik kis átmérője. A mezopórusos anyagok körébe sorolható MCM-41 típusú katalizátorok alkalmasak lehetnek nagyobb molekulák átalakítására. A megfelelő pórusméret kialakításával kedvező módon befolyásolhatjuk egy adott reakció szelektivitását. A pórusméret megváltoztatására alkalmas módszerek: a szintézishez alkalmazott megfelelő méretű templátmolekula kiválasztása, illetve a szintézis utáni módosítás.

A szintézist követő módosítás lényege a pórus bemeneti nyílásának átszabása anélkül, hogy a pórustérfogat és a fajlagos felület nagymértékben változna. Az eljárás során először a csövek két végéből eltávolítjuk a templátmolekulákat, majd a kialakult felületi szilanol csoportokra teraetil-ortoszilikátot párologtatunk.

A munkánk első részében a Si-MCM-41 katalizátorminták szintézisét végeztük el. A minták jellemzésére különböző fizikai és kémiai módszereket használtunk: a hőkezelés hatását termikus analízissel követtük, a kristályosságot röntgen-diffraktometriás mérésekkel, a pórusokban lévő templát jelenlétét infravörös-spektroszkópiás módszerrel. A fajlagos felületet BET izoterma segítségével határoztuk meg.

A következő lépésben a minták pórusbemeneti nyílásának átszabása történt, mely során a mintát két órán át az ecetssavat tartalmazó oldószerben (etanol, toluol) kevertettük, majd háromszor hat óra teraetil-ortoszilikátos illetve vizes kezelés után kiegészítettük és jellemeztük. Kísérleteink eredményességét nitrogén adszorpciós-deszorpciós izoterma felvételével igazoljuk. Az irodalomban közöltek alapján ún. "tintástüveg-effektus" megjelenése várható a pórusok megfelelő mértékű beszűkítése, következtében. A módosítás előtti minta IV-es típusú izotermája I-es típusúba megy át az átalakított anyagnál.

Munkánk során eddig az oldószer és a ciklusok számának szerepével foglalkoztunk.

### A PtZSM-5 és a PtY zeolit katalizátorok redukciós vizsgálatai

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre, egyetemi tanár, SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék  
Tamási Anikó, PhD hallgató, SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Az elmúlt évtizedekben egyre inkább előtérbe kerültek a jól definiált pórusrendszerrel rendelkező zeolitok szerkezetének és katalitikus aktivitásának megismerésével foglalkozó vizsgálatok. Munkám célja az volt, hogy a különféle módszerekkel redukált PtZSM-5 és PtY zeolitok redukció során bekövetkező szerkezetbeli, savasságbeli változásait nyomon kövessem.

A katalizátorok előállításához kiindulási anyagként NaZSM-5 ( $\text{Na}_{1.86}\text{Si}_{94.14}\text{Al}_{1.86}\text{O}_{192}$ ) és NaY-FAU ( $\text{Na}_{56}\text{Si}_{136}\text{Al}_{56}\text{O}_{384}$ ) zeolitokat használtam. Az ioncserét  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  – komplex oldatával végeztem. A komplexbontást követően a fémion redukálása háromféle módon történt:

- redukció folyadékfázisban  $\text{NaBH}_4$ -del,
- redukció gőzfázisban  $\text{NaN}_3$ -dal,
- redukció gázfázisban  $\text{H}_2$ -nel.

A szerkezeti sajátságokat termogravimetriás módszerekkel (TG, DTG, DTA),

röntgendiffraktometriás analízissel (XRD) és a zeolitok fajlagos felületének mérésével (BET módszerrel) vizsgáltuk. A redukció során a Lewis illetve a Brønsted savasságban bekövetkező változásokat infravörös spektroszkópiás mérésekkel követtük, piridin próbamolekulát alkalmazva.

Méréseink során azt tapasztaltuk, hogy ZSM-5 típusú zeolitot használva a különbözőképpen végrehajtott redukciós módszerek nem hoznak létre nagyfokú változást a zeolit struktúrában.

Y-FAU esetén a redukciót követően jelentősen lecsökkent a zeolitok kristályossága és fajlagos felülete, és e szerkezetbeli változások nagymértékben függtek a redukálás módjától.

A minták savasságát vizsgálva azt kaptuk, hogy mind a savasság minősége, mind a mennyisége jelentős változást mutat a redukálás fajtájától függően.

### Különböző dekonvolúciós módszerek alkalmazása reakciókinetikai mérési adatok feldolgozására

Témavezető:

Dr. Keszei Ernő, egyetemi tanár, tanszékvezető, ELTE TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

Nagyon rövid reakciók vizsgálatát megnehezíti a kinetikai válaszfüggvény és az alkalmazott mérőberendezésre jellemző függvény konvolúciója. Ez a jelenség lép fel akkor is, ha lézerfotolízis módszerrel vizsgálunk olyan gyors folyamatot, amelynek reakcióideje összemérhető a lézerimpulzus időbeli kiterjedésével. Ahhoz, hogy a kinetikai paramétereket a lézerimpulzus paramétereitől függetlenül meghatározhassuk, nem a konvoluált (mért) függvényt kell kinetikai szempontból kiértékelni, hanem a konvoluálatlan függvényt, példánkban azt a függvényt, amelyet konvolúció nélkül mérhetnénk. A dekonvolúciós eljárások feladata ennek a kinetikai függvénynek minél nagyobb pontosságú meghatározása.

A dekonvolúció régóta közismert és sikerrel alkalmazott módszer pl. a távközlésben, hang- és képfeldolgozásban, valamint spektrumok felbontásának növelésében. Mindezen alkalmazások közös jellemzője, hogy periodikus, közelítőleg szimmetrikus jelalakot kell dekonvoluálni. A kinetikai alkalmazások legfőbb akadálya, hogy a kinetikai jelek nem periodikusak és közelítőleg sem szimmetrikusak. Emiatt a direkt dekonvolúciót általában nem alkalmazzák, eltekintve egy-két próbálkozástól.

Munkánk során megvizsgáltuk inverz szűrésen alapuló és iteratív dekonvolúciós módszerek kinetikai alkalmazhatóságát. A tesztelés során különböző kinetikai modellfüggvényeket állítottunk elő, amelyeket konvoluáltunk a fotolízáló és mérő lézerimpulzussal. Az így kapott görbéket a direkt eljárásokkal dekonvoluáltuk, majd ezekre illesztettük a megfelelő modellfüggvényt, és ennek alapján összehasonlítottuk az egyes módszerek hatékonyságát. A dekonvolúciós eljárásokat zajjal terhelt mérési adatok esetén is teszteltük.

Vizsgálataink során sikerült néhány dekonvolúciós módszert adaptálnunk, amelyek néhány módosítással eredményesen alkalmazhatók kinetikai adatok feldolgozására. Jelenleg folyamatban van ezek alkalmazása valódi mérési eredmények vizsgálatára, amelyekben a reakciók lefolyása pikoszekundum körüli, az impulzus szélessége pedig néhány tized pikoszekundum.

### XXV. Országos Tudományos Diákköri konferencia Kémiai és Vegyipari Szekció

#### A pályamunkákat benyújtók névsora

Agod Attila	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem	FZKB4
Alapi Tünde	Szegedi Tudományegyetem	RKKA1
Andrascu, Cosmina	West University of Timisoara	ORGA11
Andrási Gergely	Eötvös Loránd Tudományegyetem	KÖKA2
Asztalos Mária	Eötvös Loránd Tudományegyetem	MÜAK6
BacsKay Ivett Orsolya	Pécsi Tudományegyetem	KÖKA14
Bagyinszki Péter	Eszterházy Károly Főiskola	KTJU2
Bakó Tibor	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem	KÉMT12
Bakos Róbert	University of Novi Sad	KTJU5
Balázné Borbély Erzsébet	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem	BIOK5
Balogh Anita	Eszterházy Károly Főiskola	KTJU1
Balogh Edina	Debreceni Egyetem	KRDK7
Bányász Ákos	Eötvös Loránd Tudományegyetem	RKKB13
Békési Angéla	Eötvös Loránd Tudományegyetem	BIOK12
Béni Áron	Debreceni Egyetem	MMKO9
Benkovits Eszter	Veszprémi Egyetem	KÖKA5
Benyovszki Pál	Debreceni Egyetem	KRDK3
Berente Imre	Eötvös Loránd Tudományegyetem	ELMK9
Bíró Tímea	Szegedi Tudományegyetem	FZKA4
Bóbits Lilla	Eötvös Loránd Tudományegyetem	FZKA3
Bodizs Levente Csaba	Babes-Bolyai Tudományegyetem	KÉMT1
Bogár Krisztián	Szegedi Tudományegyetem	ORGC3
Bóha Gergely	Veszprémi Egyetem	KRDK1
Bohus Magda	Szegedi Tudományegyetem	FZKB1
Borbás Eszter	Eötvös Loránd Tudományegyetem	ORGA3
Borbás Eszter	Eötvös Loránd Tudományegyetem	BIOK11
Borics Attila	Szegedi Tudományegyetem	FZKB5
Borondics Ferenc	Eötvös Loránd Tudományegyetem	KDSK7
Bödi András	Eötvös Loránd Tudományegyetem	KRDK10
Buják Renáta	Veszprémi Egyetem	FZKA1
Czifrák Katalin	Debreceni Egyetem	ORGC5
Czili Hajnalka	Veszprémi Egyetem	KÖKB9
Cziner Krisztina	Veszprémi Egyetem	KÉMT6
Csabai Péter	Debreceni Egyetem	RKKB6
Császma Ivett	Eötvös Loránd Tudományegyetem	ANAL1
Csávás Magdolna	Debreceni Egyetem	ORGA2
Cseh Éva	Debreceni Egyetem	ORGB5
Csékei Márton	Eötvös Loránd Tudományegyetem	ORGA5
Csiky Gábor Miklós	József Attila Gimnázium és Közgazdasági Szakközépiskola	KTJU6
Csobán Gyula	Debreceni Egyetem	MMKO10
Csordás Viktor László	Debreceni Egyetem	RKKA10