

XXVI. ORSZÁGOS
TUDOMÁNYOS
DIÁKKÖRI
KONFERENCIA

KÉMIAI ÉS
VEGYIPARI
SZEKCIÓ



EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM
BUDAPEST
2003. ÁPRILIS 14–16.

Use of HPLC Combined with Photodiode Array Detector for Analysis of Aflatoxins

Lacrama Ana-Maria

West University of Timisoara, Faculty of Chemistry-Biology-Geography

Supervisor: Prof. Vasile Ostafe

Molds for *Aspergillus* sp. produce some micotoxins that has been proved to be cancerigenic. These compounds, studied first in *Aspergillus flavus* were named aflatoxins, and according with their blue or green fluorescence labeled with letter B and G. Further the small differences in their chemical structure conducted to addition of indexes after B and G letter. The aflatoxins B₁, B₂, G₁ and G₂ are extensively studied from different point of view due to their high toxicity potential and because the mold that produce them rise easily on vegetables and cereals used for food and feed products. A sound, rapid and accurate reversed phase HPLC method for separation of the four aflatoxins in only 18 minutes is presented. The separation is carried out using an ODS (RP-18) column, isocratic elution at 1 mL·min⁻¹ with 40% methanol. The purity of the eluted peaks and their identification with standards are performed using Millennium³² (Waters) software.

A kapilláris elektroforézis módszer alkalmazása kefalosporinok meghatározására

Andrási Melinda III. évf. gyógyszerész

Debreceni Egyetem Szerveetlen és Analitikai Tanszék

Témavezető: Dr. Gáspár Attila egyetemi adjunktus

A kefalosporinokat korábban nagyteljesítőképességű folyadékromatográfiával (HPLC) határozták meg [1], néhány éve azonban egy új, nagy hatékonyságú elválasztási módszert, a kapilláris elektroforézist (CE) is sikeresen alkalmazták a legkülönbözőbb gyógyszervegyületek meghatározásához [2]. Munkánk során a kiválasztott, nagyszámú kefalosporin egyetlen méréssel történő meghatározásához a kapilláris zónaelektroforézis (CZE) és micelláris elektrokinetikus kromatográfia (MECC) technikák használhatóságát egyaránt megvizsgáltuk [3].

Méréseinket 3D CE készüléken (Agilent) végeztük. Optimáltuk az elválasztás különböző paramétereit (a pufferelektrolit pH-ja és koncentrációja, az elektromos térerő, polaritás, az injektálás során alkalmazott nyomás, hőmérséklet, a kapilláris hossza); megvizsgáltuk, hogy ezek a paraméterek milyen hatással vannak a kefalosporinok migrációs idejére, az elválasztás hatékonyságára. Az optimált CZE módszernél meghatároztuk az analitikai teljesítőképességi adatokat (elméleti tányérszám, felbontás, pontosság (precision), helyesség (accuracy), lineáris mérés tartomány, kimutatási határ). Bár a kefalosporinok szilárd állapotban viszonylag stabilak, vízben feloldva lassan hidrolizálnak. Az egyes antibiotikumok oldatait vízben való feloldásukat követően CZE módszerrel többször analizáltuk, hogy a hatóanyag koncentrációjának időbeni változását kövessük. Ezen oldatstabilitási vizsgálatainkat különböző hőmérsékleteken tárolt mintáknál (+25, +4 és -18°C) is elvégeztük. A kidolgozott módszert alkalmaztuk klinikai mintákban (pl. szérumban) kefalosporinok orvosi diagnosztikai célú vizsgálatára [4]. Vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy a kapilláris elektroforézis kiválóan alkalmas kefalosporinok analitikai vizsgálatához és jól kihasználhatók a módszernek a jelenleg leggyakrabban használatos elválasztástechnikai módszerekkel szembeni előnyei (pl. elérhető rendkívül magas tányérszám és felbontás, rövid elemzési időtartam, kis elemzési költség, csekély reagens és mintamennyiség felhasználás, teljes automatizálhatóság, szerves oldószerektől mentes munka).

L.G.Martinez, P.C.Falcó, A.S.Cabeza, *J.Pharmac.Biomed.Anal.*, 29 (2002) 405-423.

K.D.Altria, *Analysis of Pharmaceuticals by Capillary Electrophoresis*, Vieweg, Braunschweig, 1998.

A.Gáspár, M.Andrási, Sz.Kardos, *J.Chromatogr.B*, 775 (2002) 239-246.

A.Gáspár, Sz.Kardos, M.Andrási, Á.Klekner, *Chromatographia*, 56 (2002) 109-114.

Mechanokémiai úton kezelt kaolinok komplex analitikai vizsgálata

Készítette: Cseh Tamás V. évf. vegyészmérnök

Veszprémi Egyetem Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kristóf János egyetemi tanár

Kutatómunkám célja különböző előfordulásokból származó, eltérő mértékben kristályosodott, illetve különböző mértékű rácshibákkal terhelt kaolinok mechanokémiai aktiválhatóságának összehasonlítása volt, melyek vizsgálatakor röntgendiffrakció (XRD), diffúz reflexiós infravörös spektroszkópiai (DRIFT) és termikus (TG, DTG) módszereket alkalmaztam.

Megállapítottam, hogy a kaolin száraz őrlésekor bekövetkező változások a kaolin típusától jelentős mértékben függenek, s a Hinckley-indexszel közvetlen kapcsolatba hozhatók. Az erősen rendezett királyhegyi és zettlitzai kaolin esetében az őrlésnek már az első órában jelentős degradáló hatása volt, míg a rendezetlen szerkezetű szegi kaolin esetében a hosszú távú rendezettség csökkenése kevésbé érvényesült. A legkisebb változás a rendezett struktúrájú Birdwood kaolin esetében jelentkezett. Az őrlési eljárás hatékonysága függ az ásvány szennyezettségétől, elsősorban annak kvarctartalmától.

A mechanokémiai kezelés okozta szerkezeti változások követésének egy másik lehetséges módja az interkalált szerkezet vizsgálata. Megfigyelésem középpontjában a rendezett szerkezetű zettlitzai és a nagy számú hibahellyel bíró szegi kaolin állt. A Szegről származó kaolin minta felületét mechanokémiai kezeléssel módosítottam, majd formamid interkalációt végeztem. A kis Hinckley-indexszel bíró mechanokémiailag kezelt ásvány az interkalációt követően nagyobb strukturális rendezettséget mutatott. Az interkalált formamid mennyiségének az őrlési idővel való csökkenése a szerkezeti degradáció egyértelmű bizonyítéka. A magas rendezettségű zettlitzai kaolin strukturális változásainak az őrlési idő függvényében történő követésére kálium-acetáttal való interkalálást alkalmaztam. Megállapítottam, hogy a 2 órás mechanokémiai kezelésnek kitett, kálium-acetáttal interkalált kaolin belső szerkezetének alakulására a levegő nedvességtartalma is hatással van.

Az mechanokémiai módszerrel aktivált felületű kaolin minták, valamint interkalációs komplexeik vizsgálata a gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos következtetések levonását eredményezte.

Chromium (VI) Reduction from Dilute Solutions. Some Voltammetric Aspects.

Diana Radovan IVth year student of Chemistry

West University of Timisoara

Adviser: Prof. C. Radovan

Chromium (VI) as "chromic acid" is widely used: in electroplating industry, as an additive for the engraving and passivation of metals and as a highly powerful oxidizing agent in organic syntheses or leather industry (tanneries). It is considered that among the stable ionic forms of chromium, trivalent (III) form does not pose a direct major risk to mammals. Chromium (VI), on the other hand, corresponds to extremely toxic compounds]. The concentration limits of Cr (VI) in wastewaters are extremely restrictive, e.g. below 0.05 mg/L, as EPA recommendations and UK limitation laws. Therefore, a lot of kinetic studies were performed during the last decades regarding Cr (VI) reduction] and treatment of wastes and wastewaters containing Cr (VI) (electrochemical and chemical reduction and precipitation). In our studies, we focused on Cr (VI) reduction at glassy carbon electrode, a common material for voltammetric studies, and electroanalytical chemistry (a supplement of mercury electrode and spectrophotometry variants). Chromium (VI) reduction on glassy carbon (GC) was conducted by means of two kinds of electrodes: cylindrical vertical as a static electrode (GC1, SE) and horizontal disk as static (SDE) and rotating (RDE) electrodes, respectively. Linear and cyclic voltammetry under potentiostatic working conditions traced the reduction process. Current ranges and peaks were assigned for static variants and current ranges for RDE, respectively. The experiments set up linear dependences such as limiting current vs. concentration (electroanalytical evaluation) and limiting current vs. square root of rotation rate (kinetic evaluation). Supplementary experiments were performed using acidic chromium (III) sulphate solution. When using a cleaned electrode and a fresh solution, there was no manifestation of a Cr(III) reduction process.

Hazai meggyek szacharid- és karbonsavtartalmának szimultán elemzése GC/MS módszerrel

Füzfai Zsófia V. évf. vegyész

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Perlné Molnár Ibolya egyetemi tanár

A gyümölcsök, s így a hazai meggyek ízét, zamatát, azaz piaci értékét megszabó összetevőik egy oldatból, egy felvételből, trimetil-szilil(oxim)éter/észterekkénti elemzése, mind az analitikai alapkutató, mind a hazai gyümölcsök értékének és exportképességének előmozdítása szempontjából nagy jelentőségű. Analitikai, GC/MS módszerfejlesztési vizsgálataink egy négy éves OTKA pályázat jegyében, második éve folynak: alapkutatói céljaink között (i) a nagyhatásfokú TMS-származékokkénti elemzések kiterjesztése meggy gyümölcsre, valamint, és elsősorban (ii) a szimultán elemzés eltérő minta-előkészítések után, speciális összetevőkkel való bővítése szerepel(t). A speciális összetevők csoportját a különböző kémiai szerkezetű flavonoidok (antocianinok, flavonok, katechinek) jelentik. E flavonoidok (polifenolok), legfrissebb irodalmi adatok szerint, mint jelentős antioxidánsok, a meggyek legértékesebb összetevői. A kidolgozott analitikai módszereket (i) a hazai fajták összetétele közötti különbségek feltérképezésére, (ii) egyazon fajta érési és tárolási idejének optimalizálására, valamint (iii) az optimált érési és eltartási körülmények évek szerinti reprodukálhatósági vizsgálatára hasznosítjuk. Fenti szempontok szerint, három hazai, az „Érdi Bóteremő”, a „Kántorjánosi” és a „Pándy” meggyfajtákat, eltérő érési és tárolási idők után, a magnélküli homogenizátumok közvetlen szililezésével, illetőleg, a hidrolizált homogenizátumok szililezésével elemeztük.

A közvetlen szililezések szerint, mindhárom fajta, 2001 és 2002 évi mintái esetében, egyaránt, a minták szárazanyagtartalmának százalékában kifejezve, a mennyiségek csökkenő rendjében — a szacharidösszetevők közül, glükózt (29–41%), fruktózt (27–40%) és szorbitot (10–19%) tartalmaz. Az arabinóz, xilóz, ramnóz, szacharóz (0,02–0,12%), laktóz, genciobióz és inozit, valamennyi 0,04–0,3%-ban jelenlévő alkotók. — A karbonsavak főképvisezője, a tárolások alatt jelentős mennyiségben csökkenő almasav volt (6–12%). A foszforsav 0,5–0,8%, a borostyánkősav, a C₁₀ szénatomú zsírsav, a citromsav, a kénasav, a C₁₆ és C₁₈ szénatomú zsírsavak, valamennyi koncentrációja ≤0,2 %.

A hidrolízis eredményeként (3 óra) új összetevőket azonosítottunk és mértünk: levulinsavat (12–18%), fukózt (0,15–0,17%), ribózt (0,5–0,7%), s a flavonoidok szimultán elemzése tekintetében egy ígéretes, négy csúcsban érkező, feltehetően flavonoid bomlásterméket (0,9–1,0%).

Primer aminocsoportot tartalmazó vegyületek o-ftáldialdehiddel, 2-merkaptotanol jelenlétében keletkező származékainak stabilitásvizsgálata: HPLC-vel, egyidejű ultraibolya és fluoreszcenciás detektálással

Hanczók Róbert okl. vegyész, I. évf. PhD hallgató

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Perlné Molnár Ibolya egyetemi tanár

Az o-ftáldialdehid (OPA)/2-merkaptotanol (MCE) reagens primer aminocsoportú vegyületekkel való reakcióját tanulmányoztam. A kölcsönhatásban keletkező termék(e)k stabilitását analitikai és sztöchiometriai szempontból vizsgáltam: választott aminosavak mono- és poliaminok OPA/MCE-származékainak minőségét és mennyiségét HPLC elválasztásuk után, a termékek szelektív UV abszorbananciája és fluoreszcenciás intenzitása alapján, szimultán jellemeztem.

Munkám során a kitüntetetten kis stabilitású aminosavakat (glicin, β-alanin, γ-amino-vajsav, hisztidin, ornitin, lizin és ε-aminokapronsav), az egy OPA/MCE-származékot szolgáltatató aminosavakat, a C₁-C₄ szénatomszámú, alifás primer aminokat (n-, i-, sec- és tert-aminok), s a biológiai folyamatokban fontos poliaminokat (hisztamin, tiramin, putreszcin, kadaverin, bisz{hexametilén}triamin és agmatin) két különböző molarányú reagenssel (OPA/MCE=1/3 és 1/50), 1,5, 7, 47 és 87 perc reakcióidők után mértem.

A vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy

1.–a kitüntetetten kis stabilitású aminosavak, kivétel nélkül, egynél több terméket adnak.

–A reakcióidő előrehaladtával az elsődlegesen keletkező termékek hosszabb retenciós idejű OPA-származékokká alakulnak, s a termékek együttes mennyisége jelentős mértékben csökken. Utóbbi aminosavak közös jellemzője, hogy eredeti molekulaszervezetük azonos: valamennyi tartalmazza az NH₂-CH₂-molekulaegységet. Következésképp, az elsődlegesen keletkező izoindol-származékaik egy további OPA molekulával reakciója - a megfelelő OPA/NAC- és OPA/MPA- származékokkal analógia alapján -, várható volt.

–Az OPA aminosavak esetében, sajnálatos módon, az eredetileg keletkező izoindol tovább alakulását, az OPA/MCE=1/3 arányú reagenst az OPA/MCE=1/50 összetételűre váltva, sem jelentős mértékben visszaszorítani, sem a keletkező termékek stabilitását növelni nem tudtuk. A maximális válaszjel tekintetében követhető reakcióidő 7 percnél bizonyult.

2.–Az alifás primer, C₁-C₄ monoaminok, s az i-butil-amin, valamennyi tartalmazza az NH₂-CH₂-molekulaegységet: ilyen módon az elsődleges termékek továbbalakulása várható. A származékok stabilitása az alifás lánc hosszával nő.

3.–A poliaminok OPA/MCE származékai a várttól jelentősen eltérő sajátságúak:

–Az aminosavakhoz és az alifás monoaminokhoz képest maximális válaszjel-értékeket - a kísérleti körülményeink adta lehetséges legrövidebb -, 1,5 perces reakcióidők során adtak.

–Egyazon poliamin, 1,5 perc reakcióidő után mért válaszjelei, a különböző molarányú reagenssel képezett származékok esetén, a származékkészítések és elválasztások hibahatárán belül, azonosnak bizonyultak. Csakúgy, mint

–a különböző molarányú reagenssel képezett poliamin származékok stabilitása, azaz a megfelelő válaszjelek időbeni csökkenése: az OPA/MCE-reagens molaránytól nem függenek.

AZ ICP-TOF-MS működési paramétereinek optimalálása élelmiszer minták elemzésére

Készítette: Kápolna Emese V. évf. élelmiszermérnök
 SzIE Élelmiszertudományi Kar Alkalmazott Kémia Tanszék
 Témavezető: Fodor Péter egyetemi tanár

Az élelmiszer minták mikro-összetételének vizsgálata az élelmiszeralitkában egyre jelentősebb szereppel bír. Az ICP-TOF-MS (Induktív csatolású plazma –repülési idő-tömegspektrométer) technika olyan előnyös tulajdonságokkal rendelkezik, amely egy analitikus számára nagy segítséget nyújt a vizsgált, a mintában csak nyomnyi mennyiségben jelenlévő elemek meghatározására. Ezen előnyös tulajdonságok közül kiemelendők a következők:

Széles lineáris tartomány

Kis koncentrációk (pg/ml - ng/ml) mérése

Izotóparány meghatározás

Gyors jelek mérése

Mivel szinte minden elem pontos meghatározása más és más készülékparaméter beállításokkal hajtható csak végre, ezért szükség van a készülék paramétereinek kompromisszumos optimalálására. Ezen paraméterek közül a leglényegesebbek:

- A porlasztógáz árama
- A torch geometriai helyzete
- Fókuszáló elektródok feszültsége
- Ionlencsék feszültsége
- Integrálási idő

A paraméterek optimalálásán kívül figyelmet kell fordítani arra, hogy az adott mérés során milyen zavaró hatásokat jelent a minta mátrixa, amely ha nem számolunk vele, téves eredményekhez vezethet.

Fontos tudni, hogy a minta-előkészítés során általában savas roncsolást alkalmazunk, és a feltárásból származó sav mennyisége befolyásolja az eredmények megbízhatóságát.

Munkám során elvégeztem a készülékparaméterek optimalálását, a mátrixhatás-vizsgálatot, illetve a savhatás-vizsgálatot. A kapott eredményeket alkalmazni tudtam abban az EU által vezetett körelemzésben, amelyben az Alkalmazott Kémia Tanszék is részt vesz.

Triaceton-triperoxid robbanóanyag kimutatása szilárdfázisú mikroextrakcióval

Készítette: Kende Anikó V. évf. vegyész
 ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék
 Témavezető: Torkos Kornél egyetemi docens

A triaceton-triperoxidot (TATP) a közelmúltig úgy ismertük, mint a terroristák kedvelt robbanóanyagát, ma már viszont nemcsak a Közel-Keleten, hanem Észak-Amerikában és Európában is fordulnak elő olyan bűncselekmények, melyek során TATP-t használnak.

Munkám célja egy gyors, megbízható és az igen változatos mátrixokból szelektív módszer kidolgozása volt a TATP kimutatására, mely a témába vágó kisszámú irodalom szerint ez idáig nem állt rendelkezésre. Ennek eléréséhez szilárdfázisú mikroextrakciós (SPME) minta-előkészítést és gázkromatográfiás elválasztást alkalmaztam.

A Nemzetbiztonsági Szakszolgálatól kapott mintát először GC-MS-sel vizsgáltam, majd kiválasztottam a megfelelő SPME megosztó fázist. A fázisba történő abszorpció időfüggésének és hőmérsékletfüggésének tanulmányozása után különböző mátrixokból végeztem TATP kimutatást. Modelleztem mind a házkutatások során lefoglalt - még fel nem használt -, mind a robbantásos bűncselekmény helyszínén összegyűjtött mintákat. Ezek közül három, eltarthatóságuk alapján kiválasztott mintát abból a szempontból is megvizsgáltam, hogy az ilyen jellegű bizonyítékok milyen hosszú ideig fogadhatók el hitelesnek, valamint meghatároztam a módszer alsó kimutatási határát.

A bemutatott eljárás alkalmazásával lehetőség nyílik a terrorizmus ellenes hatóságok munkájának támogatására.

Mucin-2 fehérjespecifikus epitópot tartalmazó kombinatorikus peptidárak analitikai jellemzése

Készítette: Kiss Andrea V. évf. kémia-környezettan

ELTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Hudecz Ferenc tudományos tanácsadó, Windberg Emőke doktorandusz

Diákköri munkám során szilárd fázisú szintézissel, osztásos-keveréses eljárással előállítottam a tumormarker mucin-2 glikoproteinből származó, különböző antigénaktivitású peptideket tartalmazó kombinatorikus keverékeket (IQTXT, K¹²VTPTPTGTQXT²⁵).

Jelen munkám során célkitűzésem volt olyan könnyen hozzáférhető analitikai módszerek kidolgozása, amely alkalmas a táraikat alkotó peptidek egymás melletti minőségi, esetleg mennyiségi arányainak kimutatására. A peptidárak összetételét HPLC, aminosavanalízis, FT-IR és hagyományos MS technikák alkalmazásával kívántam vizsgálni. A hosszabb szekvenciát tartalmazó peptidárak jellemzéséhez rövidebb szekvenciákat tartalmazó keverékek (TXT, XT) előállítására is szükség volt.

Az alacsony felbontású ESI hármass kvadrupol alapú tömegspektrometria alkalmasnak bizonyult a rövidebb (pentamer vagy annál kisebb szekvenciájú) táraik 19 komponense közül 17 peptid megkülönböztetésére. Kivételt képeztek az izobár (glutamin és lizin) és izomer (izoleucin és leucin) aminosavakat tartalmazó peptidek, amelyek azonosításához tandem tömegspektrometriás és HPLC/MS módszer kifejlesztésén dolgozunk.

Szilárd fázisú, normál infravörös tartományú FT-IR spektroszkópiás módszert dolgoztam ki a kombinatorikus peptidárak minőségi jellemzésére, illetve a peptidek mennyiségi arányainak becslésére. Klasszikus spektroszkópiai sávanalízissel a tömegspektrometrián nem megkülönböztethető izomer peptideket tartalmazó keverék két komponensét karakterisztikus sávhelyeik alapján megkülönböztettem. A legkisebb négyzetes illesztésen alapuló kemometriás módszerhez néhány XT dipeptidnek és keverékének színképéből adatbázist hoztam létre, amelynek bővítésével – reményeim szerint – komplexebb keverékek minőségi és akár mennyiségi analízisére is lehetőség nyílik.

Raman-mikroszkóp alkalmazása többkomponensű rendszerek kvantitatív analízisére

Marosfői Béla Botond V. évf. vegyészmérnök

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszék

Témavezető: Marosi György egyetemi docens

Kísérleti munkámat a Szerves Kémiai Technológia Tanszéken végeztem az elmúlt egy év alatt.

A gyógyszeriparban a minőségbiztosítás, a minőségellenőrzés már rég óta központi szerepet játszik. Az hogy gyógyszeriparban az új termékek előállítása és piaci bevezetése igen nagy tőkebefektetést igényel valamint hogy az elmúlt néhány évtizedben az előírások egyre szigorúbbak lettek a piaci versenyben csak azok maradhattak fenn akik a legjobb minőséget kínálták. A minőségbiztosítási rendszer korszerűségének megőrzése nemcsak jelentős beruházásokat, hanem állandó tanulást, folyamatos fejlesztést igényel.

Kísérleti munkám két részből állt, amiket a gyógyszeripari minőségbiztosítás és a Raman-mikroszkóp kapcsolt össze. Központi kérdés a gyógyszergyártásban, hogy az előállított gyógyszer az előírt mennyiségben tartalmazza-e az alkotókat.

Munkám első felének alapvető célkitűzése a Raman-mikroszkóp gyógyszeripari használatának bővítése volt a kvantitatív analízis területén, tiszta gyógyszeralkotók Raman-spektrumának felvétele, ezen alapanyagokból készített, ismert összetételű, kétkomponensű porkeverékek mennyiségi meghatározása és ezek eredményei alapján kalibrációs görbe felvétele. A vizsgált anyagok a gyógyszergyártásban leggyakrabban alkalmazott segédanyagok a kukoricakeményítő, a laktóz-monohidrát és a kalcium-hidrogénfoszfát voltak.

Továbbá kísérleteket végeztem annak megállapítására, hogy alkalmazható a Raman-mikroszkóp a gyógyszer csomagolóanyagok vizsgálatánál. A fólia minták két- illetve háromrétegűek voltak. Ezen mintákon vizsgáltam az egyes réteg vastagságát és a határrejteget.

Összességében megállapítható, hogy a Raman-mikroszkóp alkalmassá tehető mind kétkomponensű porkeverékek mennyiségi meghatározására mind csomagolóanyagok rétegvizsgálatára megfelelő vizsgálati eljárás kidolgozásával. Munkám keretében eddig kidolgozott módszerrel a kezdetben közel 90 %-os meghatározási hibát sikerült 2-8 %-os tartományba leszorítani. A meghatározási hiba további csökkentése várható megfelelő belső vagy külső standard keresésével, illetve alkalmazásával. A minták pasztillázott állapotú vizsgálatának bevezetésével a hiba további csökkenése mellett a kalibrációs görbék linearitásának javulása is várható. További lehetőséget nyújt a munkám folytatására a kiértékelő szoftver alaposabb megismerése és alkalmazása. Ilyen lehetőség a sáv alatti területek arányával számolni és felhasználni a kvantitatív analízisben. Ettől a módszertől pontosabb eredményeket várok, valamint a számítógép segítségével gyorsabb méréseket.

Halogeno-anilinek elektrooxidációja acetonitril oldószerben

Készítette: Pánczél József V. évf. vegyész

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Farsang György egyetemi tanár

Munkánk során a 4-kloro-, 2,4-dikloro-, 2,4,6-trikloro-anilin, a 4-bromo-, 2,4-dibromo-, 2,4,6-tribromo-anilin és a 4-jodo-anilin elektrooxidációját vizsgáltuk acetonitril (MeCN) oldószerben. A fő reakció ezen vegyületek elektrooxidációja során, a dimerizáció, amelyet halogenid leszakadás, és protonok képződése kísér. Az eddigi vizsgálatok eredményeit kiegészítendő, megkíséreltük, hogy a voltammetriás időskálában határozzuk meg a látszólagos elektronszámváltozást. A vizsgálatokat azért végeztük, mert a dimerizáció során leszakadó halogenid ionok MeCN oldószerben a dimerizáció potenciáljánál kisebb pozitív potenciáloknál halogénné oxidálódnak, és a képződött halogén a jód kivételével mind a szubsztrát monomert, mind a dimer oxidált formáját halogénezik, ami a voltammetriás időskálában is végbemegy, de a különböző sebességű halogénezés különböző mértékben növeli az $n_{\text{látszólagos}}$ értékeket. A mérhető $n_{\text{látszólagos}}$ értékeket ugyanakkor a képződő protonok is befolyásolják, egyrészt mert az oldószer aprotikus volta miatt az elektród felé diffundáló reaktáns primer amino csoportja amelyen az oxidáció kezdődik, veszi fel a képződő protonokat, ezért voltammetriásan inaktív protonált szubsztrát keletkezik. Ez egyensúlyi reakció, és a halogén szubsztituens minőségétől számától függ. Az $n_{\text{látszólagos}}$ különböző mértékű csökkenését eredményezi. Ennek a hatásnak a mértéke a voltammetriás időskálában is a szubsztrát protonálódási állandójától függ. Ezért a vizsgált vegyületek protonálódási állandóinak meghatározását is elvégezve MeCN-ben, megkíséreltük a voltammetriás időskálában mért $n_{\text{látszólagos}}$ értékekben mutatkozó különbségeket a dimerizációt kísérő két ellentétes hatású reakcióval magyarázni. Ennek kiküszöbölésére CPC-HPLC mérésekkel három vegyületre, a triklór-, tribrómanilinekre és a p-jód-anilinre sikerült igazolni a várt reakciósémát.

Volfrám-porkohászati alapanyag termikus bomlásának fejlődőgáz-analitikai (TG-FTIR, TG/DTA-MS), röntgendiffrakciós és infravörös spektroszkópiai vizsgálata

Készítette: Szilágyi Imre Miklós IV. évf. vegyészmérnök

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki Kar

Témavezető: Dr. Pokol György tanszékvezető egyetemi tanár, Dr. Madarász János egyetemi docens,

Hange Ferenc laboratóriumvezető

A fényforrásiparban használt volfrámszálaknak magas hőmérsékleten is tartós szakadásmentességet biztosít az ún. átlapoló krisztallitszerkezet. Ezt a struktúrát általában, nyomnyi mennyiségű K-Al-Si adalékárnyas bevitelével érik el. Az adalékok bejuttatására a „kékoxid” nevű köztiterméket használják fel, melyet az alapanyagként szolgáló ammónium-paravolframát (APT), $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ redukív atmoszférában kb. 450 °C-ig történő termikus elbontásával kapnak. Az APT vegyület termikus bomlásának minél pontosabb leírása jelentősen hozzájárulhat a volfrámszálgártás biztonságának növeléséhez.

TDK munkám során így a fényforrásipari volfrámhuzalgyártás első lépését, az ammónium-paravolframát (APT) termikus bomlását tanulmányoztam. Méréseimet szimultán termogravimetriai (TG) és differenciál termoanalízises (DTA) kemencékben végeztem áramló levegő, hélium és 10% H_2/He atmoszférákban. A felszabaduló gázokat a fenti termomérlegekhez közvetlenül (*on-line*) kapcsolt FTIR gázcella (TG-FTIR), ill. tömegspektrométer (TG/DTA-MS) segítségével analizáltam. Az APT alapanyag 10% H_2/Ar atmoszférában 170, 240, 365, 390, 450 °C-ig történő hevítésével szilárd mintákat készítettem, és ezeket FTIR (KBr) spektroszkópiával és röntgen-pordiffrakcióval (XRD) vizsgáltam.

Vizsgálataim új eredményeként levegőben két, korábban nem említett gáztermék, NO és N_2O gázok fejlődését sikerült kimutatnom az ammónia és a víz előzőekben már leírt felszabadulása mellett. A két új N-oxid gáz észlelésével sikerült kísérletileg alátámasztanom az ammónia katalitikus égésének tényét, hiszen a NO és N_2O az ammónia jól ismert égéstermékei. Levegőben a korábbiakban nem kielégítően magyarázott két exoterm DTA csúcsot (342, 443 °C) az ammónia égéséhez rendeltem. Reduktív atmoszférában a szilárd fázisok FTIR spektroszkópiai és röntgen-pordiffrakciós elemzésének összevetésével a korábban még nem értelmezett 400 °C körüli kis DTA csúcsot a „kékoxid” kristályosodási hőjeként magyaráztam.

Makrociklusos antibiotikum alapú királis kolonnák kromatográfiás viselkedésének összehasonlítása

Sztojkov-Ivanov Anita, V. évf. vegyész

SZTE Szeretlen és Analitikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Péter Antal egyetemi docens

A makrociklusos antibiotikum elnevezés sok, eltérő szerkezettel rendelkező vegyületcsaládot foglal magában: pl: makrociklusos polién diolok, ansa-komponensek, makrociklusos glikopeptidek. A legismertebb -ez utóbbi csoportba tartozó -királis szelektorként alkalmazott molekula a teicoplanin.

A teicoplanin, mint a Chirobiotic T oszlop királis szelektora 23 királis C-atomot tartalmaz és négy makrociklusos gyűrűt. Ezek a gyűrűk biztosítják a molekula számára a többé-kevésbé merev szerkezetet. A makrociklusos gyűrűk 7 aromás gyűrűt tartalmaznak, amelyek egymással 6 amid és 3 éter kötéssel kapcsolódnak össze. Az amino és a karboxil csoport felelős az analizálandó molekula és az állófázis közötti elsődleges kölcsönhatás kialakításáért. A molekula a cukormolekulák és az aromás gyűrűk révén képes még π - π -kölcsönhatások, sztérikus kölcsönhatások kialakítására is. A Chirobiotic T molekula jól használható nem derivatizált α -, β -, γ - vagy ciklusos aminosavak, N-védett (Fmoc-, Z-, Boc-) aminosavak elválasztására, illetve ajánlják még hidroxó-karbonsavak, kisméretű peptidek, β -blokkolók, aromás és alifás aminok elválasztására is.

A Chirobiotic TAG oszlop királis szelektora a teicoplanin aglikon, amelyben az összes cukorrészt eltávolították a molekuláról és úgy kötötték a szilikagélhez. A makrociklusos gyűrűk száma változatlan maradt illetve megtalálható a molekulán az alkil lánc és a jellegzetes funkciós csoportok is. A gyártók a Chirobiotic T oszlop komplementereként ajánlják. Az állófázis nagy szelektivitást mutat aminosavak, peptidek, N-védett aminosavak, semleges molekulák, mint például szulfoxidok vagy diazepinek elválasztásakor.

Méréseink során a teicoplanin és a teicoplanin aglikon (TAG) királis szelektort tartalmazó állófázisok elválasztási hatékonyságát vizsgáltuk rosszul elválasztható vegyületcsoportokra, pl: α -szubsztituált aminosavak, β -aminosavak valamint cikloalkán- és cikloalkén-vázis β -aminosavakra. A méréseket fordított fázison végeztük víz-metanol illetve puffer-metanol eluenst alkalmazva. Vizsgáltuk a puffer anyagi minőségének és koncentrációjának hatását az elválasztásra. Összehasonlítottuk az azonos kromatográfiás körülményekből származó paramétereiket.

Királis vegyületek vizsgálata RISTOCETIN A antibiotikum tartalmú állófázison

Török Roland V. évf. vegyész

SZTE Szeretlen és Analitikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Péter Antal egyetemi docens

A természetben előforduló biológiailag fontos vegyületek többnyire királisak. Az enantiomerek eltérően reagálnak biológiai rendszerekben, ezért szükséges, hogy az enantiomerek tiszta formában álljanak rendelkezésre. Azonban a szerves kémiai szintézisek közül ritka a sztereospecifikus reakció, így szükségessé válik az enantiomerek szétválasztása. Erre a célra többek között elterjedten használják a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) módszereket.

Az enantioszelektív kromatográfiás elválasztás három lehetséges módszere a kolonna előtti származékképzés, királis mozgófázis adalékok és a királis állófázisok alkalmazása. A királis állófázisoknak több típusa ismert, ilyenek a ciklodextrin-, a királis koronaéter-, a π - π komplex-, a királis polimer- és a makrociklusos antibiotikum alapú állófázisok.

A királis felismeréshez és elválasztáshoz sokféle és egyidejű kölcsönhatás szükséges a vizsgált vegyület molekulái és a királis állófázis (CSP) között. Ezek közül a legfontosabbak: a hidrofób-, az elektrosztatikus-, a π - π -, a dipólus-dipólus kölcsönhatás, a hidrogén-kötés és a sztérikus hatás. Ezen kölcsönhatások biztosításához a ristocetin A makrociklusos antibiotikum molekulán sokféle funkciós csoport, valamint a hidrofób kölcsönhatásokat biztosító üregek találhatók.

Dolgozatom célja a retenció mechanizmusának feltérképezése a ristocetin A tartalmú CHIROBIOTIC R folyadékkromatográfiás oszlopon. Hét modellvegyületet használtunk a mérésekhez, ezek között található triptofán analógok, egy izokinolin származék és az 5-fenil-tetrahidrofuran-2-on-butano-4-lakton. A hőmérséklet és a mozgófázis összetételének változásának hatását vizsgáltuk a retenció paramétereire, majd a van't Hoff egyenlet felhasználásával kiszámítottuk a kromatográfiás megoszlás során létrejövő entalpia, entrópia és szabadentalpia változásokat. Ezen mérési eredményekből következtethetünk a retenció mechanizmusára.

Hidrazin-hidráttal interkalált kaolin termikus és spektroszkópai vizsgálata

Vágvölgyi Veronika IV. évf. vegyészmérnök
Veszprémi Egyetem Analitikai Kémia Tanszék
Témavezető: Dr. Kristóf János egyetemi tanár

Dolgozatom témája a Szegről származó, magas halloysit tartalmú kaolin hidrazinnal interkalált komplexének szerkezetvizsgálata termoanalitikai, infravörös spektroszkópai és röntgendiffrakciós módszerek alkalmazásával.

Interkalációt az 1960-as évek elejétől alkalmaznak kaolin-típusú ásványok jellemzésére és a szerkezeti különbségek tanulmányozására. A halloysit a kaolinitől hidratáltsági fokában és a réteggkomplexumok egymáshoz viszonyított helyzetében tér el. A természetes halloysit magasabb hőmérsékleten vízvesztéssel formálisan tulajdonképpen kaolinitté alakul. A hidratáltsági fok a rétegek közötti bázislap távolság röntgendiffrakciós mérésével követhető nyomon. Az analízis eredményeiből megállapítható a teljes mértékű interkaláció, mivel a $7,2 \text{ \AA}$ bázislap távolságnak megfelelő d érték nem jelentkezett. A bomlást a $10,2 \text{ \AA}$ -nek megfelelő reflexió intenzitásának csökkenése mutatta.

A hidrazin-hidráttal teljes mértékben expandált szegi kaolin termikus viselkedése nitrogén atmoszférában állandó bomlási sebesség beállítása mellett vizsgálható. Az állandó bomlási sebességű termoanalitikai vizsgálat körülményei között lehetőségessé vált a gyengén kötött (adszorbeált) és az erősen kötött (interkalált) reagens megkülönböztetése. A gyengén kötött reagens az expandált kaolin külső és belső felületén helyezkedik el, mint térkitöltő anyag a delaminált ásvány rétegei között. Az erősen kötött hidrazin a kaolin belső felületi OH-csoportjaihoz kapcsolódik, hidrazin-hidrát molekulavegyület formájában hidrogénhíd-kötésen keresztül. Az FT-IR spektroszkópai vizsgálatok tanúsága szerint a belső felületi OH-csoportok jelentős része H-híd kötésű komplexet képez, melyet a 3625 cm^{-1} -nél megjelenő új sáv reprezentál. A levegővel érintkező komplex kb. egy hónap alatt elbomlik, de még ezután sem figyelhető meg az eredeti (interkalálatlan) spektrum. Tehát a különböző mértékben hidratált szerkezetekben a belső felületi OH-csoportok a visszamaradó vízmolekulákkal H-híd kötést létesítenek. A felhasznált analitikai módszerek együttes alkalmazásával tehát lehetővé vált a hidrazinnal interkalált szegi kaolin szerkezetének, hőkezelés és a levegővel való érintkezés hatására lejátszódó bomlási folyamatainak, illetve az ezután visszamaradt struktúra komplex módon történő elemzése.

Elméleti kémia és kémiai informatika

Komplex stabilitás és aromáság: Van-e összefüggés?

Bakk István V. évf. vegyészmérnök

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Nyulászi László egyetemi tanár

Az aromáság egy napjainkban is fontos és gyakran alkalmazott fogalom, amely vegyületek igen széles skáláját jellemzi. A klasszikus kvalitatív jellemzők számosítására, az aromáság mértékének a meghatározására számos módszert dolgoztak ki, és dolgoznak ki ma is. Ezen módszerek azonban a legkritikább esetben vizsgálják az aromás vegyületek különleges reaktivitását.

A munkám során egy speciális reakciótípust vizsgáltam, aromás vegyületek komplexképzését. Elsősorban két kérdésre kerestem a választ: – Van-e összefüggés az aromáság mértéke és azon komplexek stabilitása között, melyek az aromás rendszer valamennyi π -elektronjának részvételével képződtek. – A komplexálás mennyire változtatja meg a ligandum aromáságát. Ehhez öt és hattagú, egy heteroatomot tartalmazó heterociklusok Li^+ -nal alkotott komplexeit vizsgáltam, kvantumkémiai számításokkal: Először, hogy egy áttekinthető képet kapjak a különböző rendszerek aromáságának mértékéről, a manapság leginkább használt és elfogadott, az aromáságot különböző módon vizsgáló mérőszámok értékeit határoztam meg, hasonlítottam össze: Az öttagú rendszerek esetén jó korrelációt kaptam. Bizonyos mérőszámok alkalmasak voltak arra, hogy megvizsgáljam, a komplexálás mennyire változtatja meg a gyűrű aromáságát. Ezen mérőszámok öt és hattagú rendszerek esetén egyaránt azt mutatták, hogy a ligandum aromásága nem változik meg a komplexálás hatására. A komplexképződési energiákat összehasonlítva a heterociklusok aromásági értékeivel azt tapasztaltam, hogy a komplex stabilitása és az aromás stabilizáció között nincs közvetlen összefüggés. Minden arra utal, hogy amennyiben a π -elektronok rendelkezésre állnak, kicsi a jelentősége annak, hogy milyen elektronszerkezetet alakítottak ki a ligandumban. A komplexképzés ezt az elektronszerkezetet nem befolyásolja számottevően. A (HOMO + NHOMO) pályaeenergia-összeg azonban igen jó egyezést ad a komplexképződési energiákkal, mutatva, hogy a komplex stabilitását a donor-erősség determinálja.

Az aromáság és kémiai reaktivitás összefüggései cikloaddíciós reakciók alapján

Benkő Zoltán III. évf. vegyészmérnök

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszék

Dr. Nyulászi László tanszékvezető egyetemi tanár

Vizsgálataim során arra kerestem a választ, hogy van-e összefüggés a különböző, aromáságot jellemző mérőszámok és az adott aromás vegyületek acetilénnel történő Diels-Alder típusú cikloaddíciós reakciójának aktiválási energiája között.

A munkám során öttagú, egy illetve két heteroatomot tartalmazó hattagú heterociklusokat vizsgáltam. A manapság leginkább használt és elfogadott aromásági mérőszámokat számítottam ki kvantumkémiai módszerekkel.

Az ismertetett vegyületek acetilénnel történő Diels-Alder reakciójának átmeneti komplexumának energiáját és a kiindulási vegyületek energiáját számítottam két különböző bázison, ebből határoztam meg az aktiválási gát nagyságát.

Öttagú heterociklusok esetén igen jó korrelációt kaptam ezen aktiválási gát és az aromáságot leíró aromásági mérőszámok között, míg a hattagú gyűrűk esetében ezek a regressziós egyenletek kifejezetten rossznak mondhatók. Az eltérés oka abban keresendő, hogy a hatos gyűrűk aromásági mérőszámai között kicsi a különbség, a vizsgált hattagú heterociklusok hasonlóan aromásak, így a kis eltérések jobban befolyásolják a korrelációt.

Az eredményekből világosan kitűnik, hogy az aromáság növekedésével az aktiválási gát nagysága növekszik, azaz minél aromásabb egy rendszer, annál kevésbé reakcióképes bizonyos reakciókban.

A vizsgálatok eredményét mutatja, hogy az aromáságot így akár a reaktivitással közvetlenül is összefüggésbe lehet hozni, tehát az aromás stabilizáció mértéke az aktiválási energián keresztül akár kinetikai mérésekkel, vagy egyszerűbb és olcsóbb kvantumkémiai számításokkal is megbecsülhető.

Termodinamikai perturbációelméleten alapuló új állapotegyenlet alkalmazása az acetónitril pVT tulajdonságainak számítására

Csúta Péter IV. évf. vegyész

Veszprémi Egyetem Mérnöki Kar Fizika Tanszék

Témavezető: Dr. Szalai István egyetemi docens

Az alkalmazások során a molekuláris fluidumok pVT tulajdonságainak számítására legtöbbször empirikus állapotegyenleteket használnak. Az ilyen állapotegyenletekben megjelenő paraméterek többsége nem rendelkezik fizikai jelentéssel, így ezek az állapotegyenletek csak korrelációs egyenletként foghatók fel.

Munkánk célja, hogy egy, a szakirodalomban már publikált, fizikai alapokon nyugvó állapotegyenlet néhány tulajdonságát megvizsgáljuk, és alkalmazzuk a szuperkritikus acetónitril pVT tulajdonságainak leírására.

Dipoláris gázokra Stockmayer kölcsönhatási potenciált feltételezve az ún. „Mean Spherical Approximation (MSA)” elmélet alkalmazásával Kronome és munkatársai [1,2] vezettek le egy fizikai alapokon nyugvó állapotegyenletet. Ez az egyenlet a termodinamikai perturbációelmélet egy sajátos értelmezése alapján származtatható, ahol a szerzők a Lennard-Jones referenciarendszer állapotegyenletének az ún. Haar-Shenker-Kohler-féle egyenletet tekintették [3,4]. A kompresszibilitási tényezőben a poláris molekulák dipólus-dipólus kölcsönhatását az MSA elmélet megfelelő tagjaival vették figyelembe. Az állapotegyenlet három molekuláris paramétert tartalmaz: a diszperziós kölcsönhatására jellemző ϵ és σ Lennard-Jones paramétereket és a μ dipólusmomentumot.

Dolgozatunkban megmutatjuk, hogy ezen paraméterek irodalmi adatokból választásával az acetónitril gáz nyomása a sűrűség függvényében kielégítő pontossággal számítható különböző szuperkritikus hőmérsékleten. Megmutatjuk továbbá, hogy az adott állapotegyenletből származtatható második viriálegyütthető szuperkritikus hőmérsékleteken jól egyezik a megfelelő kísérleti adatokkal.

[1]Kronome G., Liszi J., Szalai I.: J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93, 3053.

[2]Szalai I., Kronome G., Lukács T.: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997, 93, 373.

[3]Haar L., Shenker S.H.: J. Chem. Phys., 1971, 55, 4951.

[4]Kohler F., Haar L.: J. Chem. Phys. 1981, 75, 388.

Optimális-e az Optimális Általánosított Diszkrét Változójú Reprerentáció?

Czakó Gábor, Nagy Ádám és Furtenbacher Tibor IV., IV., III. évf. vegyész

ELTE TTK Elméleti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Császár Attila egyetemi tanár, Dr. Szalay Viktor tudományos tanácsadó

A molekuláris mozgások időfüggetlen Schrödinger-egyenletének egyik numerikus megoldási lehetősége a variációs módszer. Ekkor egy adott bázison el kell készíteni a \hat{H} Hamilton-operátor mátrix-reprerentációját, majd azt diagonalizálva lehet előállítani a keresett sajátértékeket és sajátfüggvényeket.

Dolgozatunkban az energiamátrix számítására különböző közelítő eljárásokat alkalmazunk, melyek mindegyike a Diszkrét Változójú Reprerentáción (DVR) alapul. Munkánk fő célja annak eldöntése, hogy az ún. transzformációs módszerrel (PO-DVR), vagy az Általánosított DVR (GDVR) eljárással kapunk-e pontosabb sajátértékeket. A numerikus számításokat egy magunk által írt programrendszer felhasználásával végezzük.

Dolgozatunk első felében ismertetjük az egyes DVR módszerek elvi alapjait, és bemutatunk néhány saját levezetést a módszerek felhasználása során alkalmazott analitikus formulák igazolására. Numerikus munkánk során az energiamátrix reprerentációkat nem-standard ortogonális bázis alkalmazásával számítjuk. A bázisfüggvényeket a \hat{H} operátor részét képező \hat{H}^0 operátor sajátfüggvényeinek meghatározásával kaphatjuk, és potenciálra optimalizált (PO) bázisfüggvényeknek nevezzük. Alkalmazásukkal sokkal gyorsabban konvergálnak a sajátértékek egzakt értékükhöz, mint standard bázissal. Az alapjaiban eltérő PO-DVR illetve GDVR reprerentációra fennáll, hogy míg a PO-DVR módszerrel szimmetrikus, addig a PO-GDVR ábrázolással nemszimmetrikus energiamátrixot építünk fel. Eredményeinkkel numerikusan igazoljuk azt az eddig még meg nem fogalmazott állítást, miszerint az ún. koordinátamátrix sajátértékeit választva kvadratúra-pontoknak, az Optimális GDVR nem optimális, bár a PO-DVR és a GDVR reprerentációk közel azonos sajátértékeket adnak.

A transzformációs módszer alkalmazásakor a kvadratúrák a csak egydimenzióban értelmezhető koordinátamátrix által adottak, ezért többdimenziós problémák esetén a Hamilton-operátor reprerentálásához egydimenziós problémák megoldásfüggvényeiből kapható direktszorzat bázist kell használni. A GDVR eljárás alkalmazásakor a kvadratúrákat magunk választhatjuk, ezért lehetőségünk van nem-direktszorzat bázis használatára. Eredményeink azt mutatják, hogy a jövőbeli kutatási feladatok között kiemelt helye van az Általánosított Diszkrét Változójú Reprerentációnak (GDVR).

Study Regarding the Correlation Between the PTKs Inhibitory Activity of Flavonoids and Their Antioxidant Activities Expressed by Half-potential Values, Determinate by Using the Hyperchem 7 Package Program

Daraban Daniel, IVth year student of Chemistry

West University of Timisoara, Faculty of Chemistry-Biology-Geography.

Supervisor :Lecturer Albulescu Mariana and Assistant Seiman Corina

Flavonoids are an important class of natural phenolic compounds widely spread in the vegetal world, which have a special antioxidant activity that explains a part of their biological activities. Also a large number of natural and synthetic flavonoids have been tested for their Protein Tyrosine Kinase (PTKs) inhibitory activities. PTKs play critical roles in normal or neoplastic cells: in human body with malign disease the PTKs is activated and over expressed. Abnormal activity of PTKs has been implicated in many cancers or in degenerative diseases or arteriosclerosis. The antioxidant activity can be determinate experimental by electrochemical analysis, like cyclic voltammetry, technique which give some electrochemical properties, like oxidation or reduction half-potential. These values can indicate the antioxidant activity of flavonoids. There is well known from literature that flavonoids with half-potential value under 200 mV are very good antioxidants. In this study we intend to find the $E_{p/2}$ values of 30 flavonoids without experimental determinations, using the Hyperchem 7 package program and to establish a correlation between this theoretical values, respectively the antioxidant activity, and the PTKs inhibitory activity found from literature (2-4). The biological activity is expressed as $\log(1/IC_{50})$, where IC_{50} is the molar concentration of the flavonoids necessary to give half-maximal inhibition as compared to control assay carried out in the absence of inhibitor.

REFERENCES

1. Zaneta Nikolovska-Coleska, Ljubica Suturkova, Kiril Dorevski, Ales Krbavcic and Tom Solmajer, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 17, 7-13, 1998.
2. Cushman M., Nagarathnam D. and Geahlen L., *J. Nat. Prod.* 54, 1345-1352, 1991.
3. Cushman M., Nagarathnam D., Berg L. and Geahlen L., *J. Med. Chem.* 34, 798-806, 1991.
4. Cushman M., Zhu H., Geahlen L. and Kraker J., *J. Med. Chem.* 37, 3353-3362, 1991.

Szilíciumorganikus vegyületek molekulaszervezetének, stabilitásának és szililező képességének kvantumkémiai vizsgálata

Eőri János, V. évf. kém.tan.

ELTE TTK Elméleti kémiai tanszék

Témavezető: Dr. Pongor Gábor egyetemi docens

Dolgozatomban két témakörrel foglalkoztam. Egyrészt az N,O-bisz-(trimetilszilil)-acetamid (BSA) és az N,O-bisz-(trimetilszilil)-trifluor-acetamid (BSTFA) hatásos szililezőszerek szililezési képességét vizsgáltam elméleti kémiai módszerekkel, szemempirikus, ab initio Hartree-Fock és sűrűségfüggő elméleti szinten. Mindegyik módszer mindkét vegyület esetében azt a konformációt jelezte a legstabilabbnak, amelynél a legerőteljesebb a pseudo-pentakoordináció a Si-atom körül. Ebből arra következtethetünk, hogy a két tényező között okozati kapcsolat áll fenn, azaz a konformerek stabilitási sorrendjét éppen a pseudo-pentakoordináció mértéke dönti el. Korábban kidolgozott egyszerű, alapállapotú szerkezeti paramétereken alapuló reaktivitási modellünk segítségével a vegyületek szililezési képessége megbecsülhető. Ennek alapján azt várjuk, hogy mind a BSA, mind a BSTFA olyan tükörsík-szimmetriájú konformációban a legreakcióképesebb, amelyben viszonylag számottevő mértékű részleges pentakoordináció alakul ki az egyik Si-atomon egy N...Si téren keresztüli kapcsolat következtében. DFT szintű eredményeinket tartjuk e téren a legmegbízhatóbbnak. Említett reaktivitási modellünkre támaszkodva egy új szililezési potenciál-indexet definiáltunk, melynek értékét meghatároztuk néhány vegyület esetében. Minél nagyobb a potenciál-index értéke, annál nagyobb a vegyület várható szililezési képessége. Az index a BSA szililező potenciálját nagyobbak jelzi a BSTFA-énál, míg az eddig tanulmányozott vegyületek közül a Dr. Knausz-féle N,N-dimetil-O-trimetilszilil-karbamidát potenciálja bizonyult a legnagyobbaknak. Ez a következtetés összhangban áll Dr. Knausz Dezső munkacsoportjában korábban nyert reakciókinetikai eredményekkel.

Másik tématerületem a nitrén-származékok és a velük izomer izocianát származékok stabilitásának kvantumkémiai vizsgálata volt. A Hartree-Fock eljárások különböző fajtáit (RHF és ROHF) alkalmaztam a probléma első megközelítésében, mivel mindkettő aránylag egyszerűen használható és spintiszta eredményeket szolgáltat. Sikeresült kimutatnom, hogy a karboalkoxi- és karbosziloxi-nitrének triplétt alapállapota 14-17 kcal/mol-lal stabilabb a megfelelő izocianát szingulett alapállapotánál. A karboalkil- és karboszilil-nitrének esetében fordított a helyzet, és sokkal nagyobb az energiakülönbség (43 ill. 91 kcal/mol). Számítási eredményeim kitűnően egyeznek a kísérleti tapasztalatokkal, ugyanakkor felvetődött, hogy a nitrén-származékok esetében a gerjesztett szingulett állapotok energiáját is érdemes volna a jövőben meghatározni.

Szuperstruktúrák optimális MINLP reprezentációi

Farkas Tivadar V. évf. vegyészmérnök

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyipari Műveletek Tanszék

Témavezető: Dr. Lelkes Zoltán egyetemi adjunktus, Dr. Rév Endre egyetemi docens

Az olyan döntések sorozatát, amely a felhasználható egységek és azok lehetséges kapcsolódásaiból az optimális struktúrát és az optimális üzemeltetést igyekszik kiválasztani, folyamatszintézisnek nevezzük. A folyamatszintézis viszonylag új ága a tudománynak, mérnöki és gazdasági jellegű tervezéseknél használatos. Két megközelítés ismeretes: a heurisztikus és a struktúraközpontú megközelítés. A struktúraközpontú megközelítés első lépésében felépítjük a folyamat összes vizsgálandó struktúráját tartalmazó szuperstruktúrát. Elkészítjük a szuperstruktúra matematikai modelljét, MINLP reprezentációját, amit végül egy arra alkalmas eszközzel optimalizálunk. Az MINLP reprezentáció „jóságát” eddig csak az egyenletek alakja szerint vizsgálták.

Dolgozatomban az MINLP reprezentáció és a struktúrák, illetve a szuperstruktúra kapcsolatát vizsgáltam.

Legfontosabb eredményeim:

Definiáltam az ideális és a binárisan minimális MINLP reprezentációt.

Bebizonyítottam, hogy mindig létezik ideális MINLP reprezentáció.

Bebizonyítottam, hogy mindig létezik binárisan minimális MINLP reprezentáció.

A bizonyításokat egy kis méretű szintézisfeladaton bemutattam.

A Fűzfői Nitrokémia ipartelepén található membránhálózathoz hasonló, ipari méretű feladatot vizsgáltam.

A membránhálózat MINLP alapreprezentációjával legfeljebb 49 egységet tartalmazó hálózatra tudtam meghatározni az optimumot, ugyanakkor az MINLP reprezentáció idealizálásával, és a bináris változók számának csökkentésével akár 256 egységet tartalmazó hálózatot is sikeresen optimalizáltam.

Megállapítottam, hogy a szuperstruktúra és az MINLP reprezentáció kapcsolata akkor „jó”, ha a reprezentáció ideális és a lehetőségek szerint binárisan minimális.

Hisztorikus folyamat-adatok szegmentálása fuzzy csoportosítási algoritmus segítségével

Feil Balázs V. évf. vegyészmérnök

Veszprémi Egyetem Mérnöki Kar Vegyészmérnöki Intézet Folyamatmérnöki Tanszék

Témavezető: Dr. Abonyi János egyetemi adjunktus, Dr. Németh Sándor egyetemi adjunktus

A gyorsabb és megbízhatóbb számítógépes rendszerek megjelenése forradalmasította azokat a módszereket, melyeket vegyipari technológiák esetén használnak, gondoljunk csak az adatnaplózó és tároló egységekre. Ezek a számítógépes rendszerek már képesek kifinomult szabályozási stratégiák véghezvitelére, szimulációra és optimalizációra annak érdekében, hogy javítsák a műveleteket és így csökkentsék a költségeket. Fontos célunk, hogy a tárolt hatalmas adathalmazból megfelelő információkat tudjunk szerezni, amely mind a folyamat modellezésében, jobb megértésében, mind a folyamat irányításában is hasznos lehet.

A komplex kérdéskörön belül a dolgozat egy, az ipari technológiák állandósult üzemeltetéséhez tartozó állapotváltozók közti kapcsolatok elemzéséhez elengedhetetlenül szükséges eszköz fejlesztésével foglalkozik, ugyanis egy adekvát stacioner összefüggéseket leíró modell felállításához szükség van az adatsorok azon értékeinek kiválasztására, amelyekről biztosan állíthatjuk, hogy ok-okozati kapcsolatban vannak egymással, pl. be lehet azonosítani, hogy ipari gyártás esetén az adott termékminőséget milyen állapotváltozó-értékek eredményezték.

Mivel a működő technológiai rendszerek esetén sok mért állapotváltozó van, ezért olyan eszközre van szükség, amely lehetővé teszi sok párhuzamos idősor szimultán elemzését és szegmentálását. Ennek megoldására a dolgozatban egy számítási intelligencián alapuló fuzzy csoportosítást alkalmazó módszert javaslunk. Az általunk vizsgált esetben rendkívül nagy mennyiségű adat elemzésére volt szükség, így igényként merült fel, hogy az algoritmus gyors és viszonylag egyszerű legyen, és kezelni tudjon párhuzamos idősorokat szimultán módon, valamint legyen robusztus. Ennek érdekében a fuzzy szubsztraktív csoportosítási algoritmust használtuk fel, mely zajjal szemben nem érzékeny, mivel fuzzy logikát alkalmaz, és képes a csoportok számát automatikusan meghatározni. Az alap gondolat az volt, hogy a vizsgálandó idősor adott pontja helyett a pontot a környezetével együtt elemezzük, majd ezek között a transzformált változók között keresünk hasonlóságot a csoportosítási algoritmus segítségével. Az általunk kifejlesztett eszközt valós ipari adatokon fogjuk bemutatni a rendelkezésünkre bocsátott nagysűrűségű polietilén-gyár (TVK Rt.) mért állapotváltozói alapján.

Ridge regresszió vizsgálata szimulált és valós adatsorokon

Frits Erika Rita V. évf. vegyészmérnök

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyipari Műveletek Tanszék

Témavezető: Dr. Kemény Sándor egyetemi tanár

A gyakorlatban gyakran előfordul, hogy kísérleti adatokból meg kell határozunk valamely összefüggés paramétereit. Célunk ebben az esetben az, hogy a valódi paraméterértékekhez nagy valószínűséggel minél közelebb levő becslést kapjunk.

A paraméterbecslés lehet torzítatlan (a becslést várható értéke a valódi érték), például a legkisebb négyzetek módszere, illetve torzított, például a ridge regresszió. A torzítottság nem feltétlenül jelent hátrányt abban az esetben, ha az így kapott paraméterek nagyobb valószínűséggel esnek közelebb a valódiakhoz, mintha torzítatlan becslést használnánk.

Tudományos munkámban a ridge regresszió különböző formáit illetve a legkisebb négyzetek módszerét hasonlítottam össze. Az összehasonlítást egy szimulációs példán, illetve két valós példán végeztem el.

A szimulációs példa esetén a valós paraméterértékek ismertek, ezért a különböző becslési eljárásokkal kapott paraméterértékek a mean square error (MSE) függvény segítségével összehasonlíthatók. A valós adatsorok feldolgozásával kapott paraméterek megfelelőségét a számításokhoz fel nem használt adatok segítségével ellenőriztem.

Termokémiai mennyiségek pontos kvantumkémiai számítása

Furtenbacher Tibor, Czako Gábor, Nagy Ádám III., IV., IV. évf. vegyész

Eötvös Loránd Tudományegyetem Elméleti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Császár Attila egyetemi tanár, Dr. Szalay Viktor tudományos tanácsadó

A modern számítógépes kvantumkémia és a hagyományos fizikai kémia egyik legfontosabb kapcsolódási lehetőségét jelenti termokémiai mennyiségeknek a kvantumkémia eszköztárával történő kiszámítása. Ezt a lehetőséget felhasználva vizsgáltuk a kétatomos molekulák termokémiai függvényeinek hőmérsékletfüggését. Főbb eredményeink:

Fortran77 nyelven a Diszkrét Változójú Reprezentáció (DVR) elméletén alapuló programot (DVRID) írtunk, amely kiválóan alkalmas kétatomos molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek számítására. Programunk az irodalomban eddig közlteknel egyszerűbb algoritmuson alapul, így maga a program is egyszerűbb, valamint az irodalomban közölt programoknál gyorsabban konvergál.

Megvizsgáltuk, hogy a statisztikus termodinamikával foglalkozó könyvek által közölt közelítő formulák mekkora hibával terhelik a segítségükkel számolt termokémiai függvényeket. Új közelítő formulákat vezettünk le annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, mekkora hibát okoz az egyes modellek alkalmazása.

A DVRID program által számított energiaszinteket felhasználva meghatároztuk az általunk írt programok segítségével a CH gyök fontosabb termokémiai függvényeinek hőmérsékletfüggését direkt összegzés módszerével. A kapott eredményeket összehasonlítottuk irodalmi, illetve a különböző elhanyagolásokat tartalmazó modellek felhasználásával számolt eredményekkel. Rámutattak, hogy egyre javuló modellek alkalmazása esetén a termokémiai függvényértékek a direkt összegzés módszerével számolt értékekhez konvergálnak. Vizsgálataink tanulsága, hogy a standard adatbázisok még kétatomos molekulák esetén is nem elhanyagolható pontatlanságot tartalmaznak.

A termokémia és a kvantumkémia kapcsolatát megvizsgálva megállapítottuk, hogy a termokémiai mennyiségek pontos hőmérsékletfüggését csak kvantumkémiai eredmények felhasználásával lehet megkapni. Az elsődleges feladata (a termokémia szemszögéből is) a potenciális energia hiperfelület pontos számítása, melyeket felhasználva például az általunk írt és írandó programok segítségével lehetőségünk nyílik két- majd (a későbbiekben) többatomos molekulák termokémiai tulajdonságainak pontos számítására.

Atomkulák: az antiproton perturbációs hatásának kváziklasszikus számítása a He^+p^- és Be^+p^- rendszerekben

Kőhámi Dóra V. évf. vegyész

Eötvös Loránd Tudományegyetem Elméleti Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Surján Péter egyetemi tanár

Az atomkulák olyan rendszerek, melyek formálisan úgy származtathatóak az atomokból, hogy azokban egy elektront antiprotonra cserélünk. Az atomkula elnevezés onnét ered, hogy ezek a rendszerek részben atomos, részben molekuláris tulajdonságokkal bírnak. Célunk az antiprotonnak az elektron pályae energiáira kifejtett perturbációs hatásának elméleti módszerekkel történő leírása volt. Három különböző modellt építettünk fel ennek érdekében, melyek alapján számításokat végeztünk a He^+p^- és Be^+p^- rendszerekre. Ezen modellek közül az egyikben nyugalomban lévő pontszerű töltésként kezeljük az antiprotonot, egy másikban s típusú Slater-pályára helyezzük, a harmadikban pedig egy általunk bevezetett γ -pályával írjuk le, amely γ úgy lett bevezetve, hogy az az antiprotonot egy r_0 sugarú gömbfelületen egyenletesen szétkent töltésfelhőként kezelje.

Molekulák energiájának perturbációs számítása multikonfigurációs nulladrendű hullámfüggvények esetén

Rolik Zoltán V. évf. fizikus

Eötvös Loránd Tudományegyetem Elméleti Kémia Tanszék

Témavezető: Surján Péter egyetemi tanár

Tudományos diákköri dolgozatomban molekulaenergiák meghatározásával foglalkozom, a perturbációs számítás felhasználásával. A perturbációs számítás a kvantumkémia régóta alkalmazott eszköze. Lényege röviden a kvantumkémiai rendszer Hamilton operátorának szétválasztása egy jól ismert nulladrendű operátorra, ami a domináns járulékot adja és egy azon túli, perturbáló részre. Azokra a rendszerekre, amelyek egyetlen Slater determinánssal, mint közelítő hullámfüggvényel jól leírhatók, ez az eszköz jól ismert módszereket ad a rendszer energiájának tetszőleges pontosítására (pl. Møller-Plesset partició eljárás). Bizonyos esetekben az egy-determináns közelítés nem elégséges ahhoz, hogy elfogadható eredményeket kapjunk a szokásos perturbációs eljárásokkal. Például egy, az egyensúlyi geometriától távoli molekulát jól leíró hullámfüggvénynek biztosan determinánsok lineáris kombinációjából kell állnia. Az ilyen jellegű hullámfüggvényeket multikonfigurációs hullámfüggvénynek hívjuk. Multikonfigurációs állapotokat tekinteni közelítő hullámfüggvénynek és ebből perturbációs eljárást kidolgozni korántsem triviális dolog. Az irodalomban több különböző módszerrel találkozhatunk, amelyek ezt a célt tűzték ki maguk elé. Ezek mellé szeretnénk mi is letenni egyet. A különböző perturbációs eljárásokat a nulladrendű Hamilton operátor megválasztása különbözteti meg. Mi egy nem hermitikus, biortogonális bázison diagonális operátort választottunk nulladrendű operátornak. A dolgozatomban megmutatom, hogy mitől lehet egy ilyen választás előnyös, hogyan építhető fel belőle egy egyszerű és olcsó perturbációs eljárás, milyen problémákkal kell szembenéznünk és hogyan teljesít gyakorlati problémák megoldásában.

Az endomorfín-1 konformáció-analízise molekuladinamikai módszerekkel

Szekeres András IV. kémia tanár és I. Ph.D. biológia

SZTE, TTK Szerves Kémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Pálinkó István egyetemi docens, Leitgeb Balázs Ph.D. hallgató

Az endomorfín-1 (EM1, H-Tyr-Pro-Trp-Phe-NH₂) nagy aktivitású és szelektivitású μ -opioid receptor agonista. Ennek a tetrapeptidnek a konformáció-analízisét végeztük el szimulált anelláció (SA) és molekuladinamika (MD) alkalmazásával. A molekuladinamikai szimulációkat AMBER erőter felhasználásával készítettük el. Az oldószer hatását távolságfüggő dielektromos állandó beállításával közelítettük, továbbá a nemkötő kölcsönhatások esetén nem használtunk cutoff-ot.

A szimulált anelláció módszerével kapott molekulaszervezetek alapján Ramachandran ábrákat készítettünk a Φ és a Ψ torziós szögek felhasználásával. A Φ_2 - Ψ_2 , a Φ_3 - Ψ_3 és a Φ_4 - Ψ_4 Ramachandran ábrák konformációs tartományában meghatároztuk a konformer populációk nagyságát. Az H₂N-EM1 és H₃N⁺-EM1 mindkét izomerénél megvizsgáltuk a Tyr¹, Trp³ és Phe⁴ aminosavak oldalláncainak konformációs állapotát, és a *g*(-), *g*(+) és *transz* konformerek előfordulási gyakoriságát.

Kétféle távolságmérést végeztünk el a molekulán belül. Egyik esetben az N-terminális N atomhoz képest megmértük a molekulagerinc N és O atomjainak távolságát, a másik esetben pedig a Tyr¹, a Trp³ és a Phe⁴ aromás gyűrűinek, valamint a Pro² gyűrűjének geometriai középpontjába definiált pseudoatomok egymáshoz viszonyított távolságát határoztuk meg.

Az H₂N-EM1 és H₃N⁺-EM1 mindkét izomere esetén megvizsgáltuk az intramolekuláris H-kötések előfordulását és gyakoriságát a szimulált anellációból kapott szervezetekben. A Tyr¹-Phe⁴, Tyr¹-Trp³ és Pro²-Phe⁴ aminosavak között kialakuló 1 ← 4, 1 ← 3 és 2 ← 4 H-kötések alapján következtetni lehet az előforduló másodlagos szervezetekre.

Mindkét izomernél kialakulhatnak különböző típusú β -turn szervezetek, amelyek közül a *transz* izomernél a III és V típusú β -turn-ök, míg a *cisz* izomernél a III típusú β -turn-ök találhatók meg legnagyobb arányban. A *transz*-EM1 konformereiben mind az N-terminális régióban (Tyr¹-Pro²-Trp³), mind a C-terminális régióban (Pro²-Trp³-Phe⁴) kialakulhat γ -turn másodlagos szerkezet (N-terminális inverz γ -turn és C-terminális γ - illetve inverz γ -turn). A *cisz*-EM1 esetén szintén előfordulnak C-terminális γ - illetve inverz γ -turn szervezetek, de ebben az esetben N-terminális inverz γ -turn-ök nem alakulnak ki.

Az 1-butén-3-in molekula molekula szerkezetének és dipólus-momentumának vizsgálata kvantumkémiai módszerekkel

Szóri Milán V. évf. vegyész

SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Tasi Gyula, egyetemi docens

Az 1-butén-3-in molekula a legkisebb konjugált szén-szén kettős és hármas kötést tartalmazó molekula. Mint a kérdéses molekulacsalád prominens képviselője, fontos ismerni a molekula pontos egyensúlyi geometriáját, elektronszerkezetét, és egyéb molekuláris sajátságait (pl. állandó elektromos dipólusmomentum, rezgési spektrum, ...).

Mivel az irodalomban az 1-butén-3-in molekulára fellelhető kísérleti állandó elektromos dipólusmomentum-értékek egymásnak ellentmondóak, elkezdtük a molekula sajátságainak a vizsgálatát.

A projektmunkában alkalmazott szemempirikus módszerek nem voltak alkalmasak az elektromos dipólusmomentum-vektor kellően pontos meghatározására, így ezeket a módszereket túllépve, magas szintű kvantumkémiai módszereket kezdtünk el alkalmazni. A számításokhoz B3LYP sűrűségfükcionál módszert, Hartree-Fock kvantumkémiai modellt (HF), másod- illetve harmadrendű Møller-Plesset perturbációs elméletet (MP2 ill. MP3), konfigurációs kölcsönhatás (CI), kvadratikus konfigurációs kölcsönhatás (QCI), valamint csatolt-klasszter (coupled-cluster, CCSD) módszert használtunk. Egy adott kvantumkémiai modell esetén következetesen változtattuk az alkalmazott egyelektron-bázis minőségét és nagyságát.

A számítások szisztematikus elvégzésével lehetővé vált a molekula állandó elektromos dipólusmomentumának meghatározása a kísérleti hibahatáron belül. A számítási eredmények (kötéshossz, kötésszög, állandó elektromos dipólusmomentum, stb.) pontossága függ az alkalmazott modelltől és/vagy a bázistól.

A dolgozat célja az 1-butén-3-in molekula pontos egyensúlyi geometriájának, elektronszerkezetének és elektromos dipólusmomentumának meghatározása mellett, a különböző számítási hibák meghatározása, s ezáltal a módszerek és a különböző bázisok teljesítőképességének a kiértékelése.

Ioncsatornák szelektivitásának Monte Carlo szimulációs vizsgálata dielektromos határfelületet tartalmazó modell alkalmazásával

Varga Tibor V. évf. vegyészmérnök

Veszprémi Egyetem Mérnöki kar Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Boda Dezső egyetemi adjunktus

A különböző szerves ionok elektrokémiai gradiensek mentén spontán elektrodifúzióval közlekednek a sejtmembránban található óriásfehérjéken, az ún. ioncsatornákon keresztül, mégpedig szabályozott módon. Az ioncsatorna szelektivitását az határozza meg, hogy a szelektív szűrőjében milyen aminosav oldalláncok vannak. Bár ezeket a Na^+ és a Ca^{2+} csatorna esetében ismerjük, pontos térbeli elhelyezkedésüket nem, ezért egyszerűsített modelleket kell alkalmaznunk az ioncsatornákra.

Kutatásunk során a Na^+ és a Ca^{2+} csatornák szelektivitását vizsgáltuk Monte Carlo szimulációk segítségével. Az elektrolitot az ún. primitív modellel reprezentáljuk, ahol az ionokat töltött merevgömbökkel, az oldószert egy adott dielektromos állandójú dielektrikummal írjuk le. Kutatásaink újdonsága, hogy az előző modellektől [1] eltérően figyelembe vesszük az eltérő polarizációs hatásokat az ioncsatornában és a tömbfázisban. Ehhez kidolgoztunk egy egyszerű geometriájú modellt egyetlen dielektromos határfelülettel, ahol a polarizációs töltések hatását a dielektromos tükrözés módszerével kezeljük. Az ionok solvatációs energiáját szintén számításba vesszük [2]

Éppen a solvatációs energia az oka, hogy a szelektivitási görbéink minden esetben a Na^+ szelektivitás irányába tolódtak el [2]. Mivel a Ca^{2+} ionok solvatációs energiája mintegy négyszerese a Na^+ ionokénak, a csatornába való belepéskor legyőzendő energiáját nagysága is kb. négyszeres. Ez a különbség a Na^+ ionoknak kedvez.

Ez a Na^+ csatorna esetében előnyös, a Ca^{2+} csatornánál viszont azt vártuk, hogy a szelektivitás a kalcium ionok és a glutaminsavak negatívan töltött csoportjai közötti erősebb kölcsönhatás miatt a Ca^{2+} ionok irányába mozdul el a csatorna dielektromos állandójának csökkentésével. Eredményünk azt mutatja, hogy a jövőben a solvatációs energia jobb modelljére illetve molekuláris vízmodell használatára lesz szükség.

Irodalom:

[1] Boda, Henderson, Busath, *Mol. Phys.*, 100, 2361 (2002)

Boda, Busath, Eisenberg, Henderson, Nonner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5154 (2002)

[2] Boda, Varga, Henderson, Busath, Nonner, Gillespie, Eisenberg, *Mol. Sim.*, 2002, in press

Molekulakörnyezet hatása a vinil-bromid disszociációjára

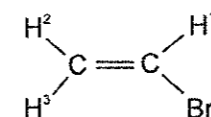
Végh Eszter (Junior, Kutató Diákok Országos Szövetsége)

Ciszterci Rend Nagy Lajos Gimnáziuma Pécs

Pécsi Tudományegyetem, Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Kunsági-Máté Sándor egyetemi docens

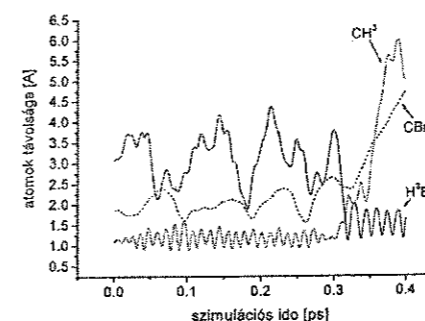
A gyakorlati, ipari jelentőséggel is rendelkező vinil-halogenidek disszociációs reakciói alkalmasak az elemi reakciók részletes tanulmányozására. Napjainkban a vegyületcsoport disszociációs reakciói ismét az elméleti kutatások homlokterébe kerültek,^{1,2} miután a reakciótermékek vibrációs állapotának kísérleti meghatározásával lehetővé vált a kedvezményezett reakciócsatornák kijelölése.³



Reakció

1. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}$ (vinilidén)
2. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{HC}\equiv\text{CH}$ (acetilén)

A vinil halogenidek közül a vinil-bromid reakcióit vizsgáltuk kvantumkémiai módszerekkel.



A vinil-bromid disszociációs reakciói közül kettő, melyekben HBr és vinilidén, ill. HBr és acetilén képződik, különösen érdekes. Ezért ezekre molekuladinamikai számításokat végeztünk a molekuláris környezet is figyelembe vevő Langevin-modell segítségével. A kísérletekkel összhangban megállapítottuk, hogy az 1. reakcióút energetikai szempontból kedvezményezett.

Kimutattuk ugyanakkor, hogy a reakció szempontjából inert gáznak tekintett argon jelenléte képes megváltoztatni az említett két reakciócsatornán keresztül képződő HBr arányát. Az inert gáz hatása olyan nagy mértékű is lehet, hogy kizárólag a 2., energetikailag egyébként sokkal kedvezőtlenebb reakcióút valósul meg. Ez a vonatkozó kísérleti adatok magyarázatául szolgálhat.⁴

¹Rahaman, A.; Raff, L.M. *J. Physical Chemistry A* 105 (2001) 2147-2155.

²Rahaman, A.; Raff, L.M. *J. Physical Chemistry A* 105 (2001) 2156-2172.

³Laws, P.A.; Hayley, B.D.; Anthony, L.M.; Roscoe, J.M. *J. Physical Chemistry A* 105 (2001) 1830-1837.

⁴Kunsági-Máté, S.; Végh, Eszter; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Physical Chemistry A* 106 (2002) 6319-6324.

Kémiai szerkezetek szemléletessé tétele

Mihályi Adrienn IV. évf. számítástechnika

Tajcs Zsolt II. évf. kémia

Eszterházy Károly Főiskola

Témavezetők: Dr. Rácz László főiskolai tanár, Kémia tanszék

Dr. Geda Gábor főiskolai adjunktus, Informatika tanszék

Napjainkban egyre nagyobb a számítástechnika térhódítása az élet minden területén, így a tudomány és az oktatás világában is. Az informatika által felkínált lehetőségek kihasználása gyors és kényelmes utat teremthet az előadásokra való felkészülésben, illetve megtartásuk terén és mindezek által segíti a diákoknak az elsajátítandó anyag megértését. Ezen technika segítségével szemléletesebbé tett előadások a tantárgy iránti érdeklődést is fokozhatják.

A kémia tudományában, az oktatásban sokszor szerephez jut a szerkezet megjelenítése. Előadásunkban bemutatunk egy általunk elkészített programot, aminek segítségével nemcsak a molekulák szerkezetét tudjuk szemléltetni, hanem ezen túl több tulajdonságot is mellérendelhetünk. A jellemző paraméterek segítségével ennek birtokában bárki könnyen felépíthet más kémiai molekulát is. Ily módon és a program számos tulajdonságának ismeretében a felhasználhatósága, az egyes problémák szemléletesebbé tétele gyakorlatilag csak a felhasználó fantáziájától függ. Alkalmos továbbá az egyes tulajdonságok megjelenítésére. Az ábrázolt szerkezet minden eleme a rá jellemző paraméterekkel rendelkezve, méretarányosan jelenik meg az adott rácspont, vagy atom sugara, kötések távolságai és a kötőszögek is. Így lehetőség van a különböző térszerkezetek bemutatására, vagy a hasonló szerkezetek különbségeinek kihangsúlyozására, például a cisz-transz izoméria bemutatása, vagy a tetraéderes szerkezet módosulásainak szemléltetésére. Az ábrázolt modell a beállítások megváltoztatásával pálcikamodellé is alakítható. A nem kötő elektronpárok gombnyomásra megjeleníthetőek vagy kikapcsolhatóak az ábrán, mivel a program, ezeket, is mint önálló egységeket kezeli. Alkalmos arra is, hogy a megjelenített ábrát mindhárom dimenzióban bemutassa, azaz a térben megforgassa. Külön megjeleníthetőek, beállíthatóak az egyes pontok (atomok, ionok, stb.) által meghatározott síkok. Ezt kihasználva jelölhetőek például az elemi cellák gírjei, és az elforgatás segítségével be is mutathatóak. Ábrázolhatjuk az egyes jellemző térszerkezeteket, bemutathatjuk a hibridizációs lépéseket. A feldolgozható problémák köre bő, a megjeleníteni kívánt molekulák, vagy rácok gyors és könnyű elkészítésében segítségünkre van a programhoz készült szerkesztőprogram. A kovalens-, atom-, ill. ionsugarak és a kötéstávolságok ismeretében kiszámított helykoordináták alapján a modellábra elkészíthető.

Környezetkémia

Megújuló energiahordozók termikus vizsgálata

Dancsné Mészáros Erika okl. vegyész

Eötvös Loránd Tudományegyetem – MTA Kémiai Kutatóközpont AKKL

Témavezető: Pekkeré dr. Jakab Emma tudományos főmunkatárs,

Dr. Várhegyi Gábor tudományos osztályvezető

Napjainkban nagyon fontos a megújuló energia – és nyersanyagforrások, ezen belül a biomasza anyagok vizsgálata. Biomasza anyagok nagy mennyiségben keletkeznek mezőgazdasági és erdészeti melléktermékként, hulladékként. A jövőben valószínűleg energetikai ültetvényeken fognak speciális, gyorsan növekvő növényeket termelni.

A biomasza anyagok kitűnő energia- és nyersanyagforrások. Tüzelőanyagként való felhasználásuk elősegíti az üvegházhatás csökkenését, mivel az égetés során felszabaduló szén-dioxid mennyisége egyenlő a növény növekedéséhez – a fotoszintézishez – szükséges szén-dioxid mennyiségével. A biomasza anyagok alkalmazásának további előnye, hogy megújuló anyagok.

A növényi eredetű biomasza anyagok vizsgálata és alkalmazása nem egyszerű feladat, mivel ezek az anyagok rendkívül bonyolult összetételűek. Vizsgálatuk igen sokféle módszerrel lehetséges. A termikus módszerek előnye az, hogy segítségükkel viszonylag rövid idő alatt kaphatunk információt az anyagok összetételéről és a hőbomlási reakcióiról.

Munkám során számos energetikai faültetvényről származó mintát vizsgáltam termogravimetria – tömegspektrometriás módszerrel, vagyis a minták teljes tömegvesztését és az illó termékek fejlődését vizsgáltam a hőmérséklet függvényében. A vizsgált minták fiatal (egy- illetve három-, négyéves) fákából és kínai nádból származtak, amelyeknek összetétele különbözik a hagyományos tüzeléshez használt idősebb fákétól. Ezért külön hangsúlyt fektettünk a kéreg vizsgálatára, amely ezekben a fiatal fákban viszonylag nagy arányban van jelen. Sor került a fa különböző részeinek (belső rész és kéreg) összehasonlítására, az életkor hatásának vizsgálatára, valamint a szerves anyagok bomlás során játszott szerepének tanulmányozására. A differenciál-termogravimetriás görbék felbontására az úgynevezett közelítő kinetikai módszert alkalmaztam.

Felületaktív szennyező anyagok lebontásahomogén fotokatalitikus eljárással

Huszárné Róbert okl. vegyész

Veszprémi Egyetem Általános és Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Horváth Ottó egyetemi tanár

A környezetbe kikerülő szerves szennyezők jelentős csoportját alkotják a felületaktív anyagok. A szennyvizekben e tenzidek olyan koncentrációt érhetnek el, amelynél már fokozott mértékben akadályozzák az ülepedést, és káros hatást gyakorolnak a természetes vizek élővilágára is. Így mindenképp kívánatos ezeket a vegyületeket nagy hatékonysággal és gyorsan lebontani, lehetőleg környezetbarát eljárás alkalmazásával. Ehhez kínálnak lehetőséget a homogén és heterogén rendszerekben is alkalmazható fotokémiai módszerek. Munkánk során olyan homogén fázisú, költségs- és környezetkímélő szennyvíztisztítási módszert vizsgáltunk, amely ipari méretekben is felhasználható.

Megfelelő fotokatalizátornak bizonyultak az egyszerűen és könnyen előállítható hidroxó-vas(III)vegyületek. A Fe^{3+} hidrolízisével képződő $Fe(OH)^{2+}$ és $Fe_2(OH)_2^{4+}$ részecskék fotogerjesztése $HO\cdot$ gyökök képződését eredményezi, melyek - rendkívüli reakciókészségük révén – alkalmasak a szerves szennyeződések oxidatív lebontására. Bár fotokémiai aktivitását tekintve a $Fe(OH)_2^+$ a hatékonyabb, a többmagvú komplexek esetében a nagyobb fényelnyelő képesség kompenzálja a kisebb kvantumhasznosítási tényezőt. A lebontási reakció számára a 2–3-as pH-érték bizonyult a legkedvezőbbnek. Ilyen körülmények között – a számított bruttó kvantumhasznosítási tényezők alapján – a képződő hidroxilgyökök döntő hányada a lebontandó anyagok oxidációjában hasznosul. Hidrogén-peroxidot adva a rendszerhez foto-Fenton reakció valósítható meg, melyben a vizsgált felületaktív vegyületek teljes mértékben átalakulnak. E folyamat hatékonysága is erősen pH-függőnek bizonyult. A kémiai oxigénigény ill. az oldott oxigén koncentrációjának változása egyértelműen jelezte, hogy a lebomlás szerves oxo- és peroxo-gyökök termikus reakciói révén megy végbe. A szén-dioxid fejlődési sebessége és a köztitermékek minőségi összetétele arra utal, hogy a detergens oxidatív lebomlása elsősorban a szénhidrogén lánc $HO\cdot$ gyök által iniciált (rövidebb szénatomszámú egységekre történő) szakadása révén valósul meg.

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

Légköri humuszanyagok vizsgálata trópusi biomassa égetésből származó aeroszolban

Janitsék Szilvia V. évf. vegyész

Veszprémi Egyetem Mérnöki kar Föld- és Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Dr. Gelencsér András tudományos tanácsadó, Dr. Kiss Gyula tudományos főmunkatárs

A trópusokon minden évben kiterjedt erdőégetés folyik, aminek következtében hatalmas mennyiségben gázok és aeroszolrészecskék kerülnek a légkörbe. Az égetés az egyenlítői elhelyezkedésből adódó légköri áramlási rendszerek közreműködésével azt eredményezi, hogy az ezen a területen képződő aeroszol hatása közvetve globális léptékben érvényesül. Korábban végzett laboratóriumi kísérletek bizonyították, hogy a parázsló égésből származó füstben lévő vízben oldható szerves részecskék aktív felhőkondenzációs magvak lehetnek, következésképpen fontos szerepet tölthetnek be a felhőképződésben és a légköri sugárzásátvitelben egyaránt. E tulajdonságok megértéséhez a szerves részecskék kémiai összetételének ismeretére van szükség.

Munkám során a braziliai Rondônia állam területén gyűjtött aeroszol szénvegyületeit vizsgáltam. Az aeroszol mintavételt egy korábbi irtásterületen végezték a biomassa égetés időszakában, illetve a nedves évszakban [1]. Az összes szén (TC) mennyiségét termikus módszerrel, a szénvegyületek kémiai szerkezetét származékképzéses pirolízis-gázkromato-gráfia-tömegspektrometria módszerével tanulmányoztam. Meghatároztam az aeroszol vizes extraktumából izolált vízben oldható humuszanyag (HULIS) UV-VIS, fluoreszcens spektrális tulajdonságait, valamint megállapítottam annak elemi összetételét.

A légköri humuszanyag vizsgált tulajdonságait illetően igen hasonlóknak bizonyult a különböző időszakból származó finom és durva mérettartományú aeroszolrészecskék esetében. Ezzel szemben a pirolízis módszerrel a kémiai szerkezetben a különböző minták esetében jelentős eltéréseket tapasztaltam. Ez a látszólagos ellentmondás azonban feloldható akkor, ha feltételezzük, hogy az aeroszolfázisban lejátszódó oxidációs folyamatok különböző forrásokból származó nagyszámú egyedi vegyületből meglehetősen egységes tulajdonságú anyagot hoznak létre. Ezt a feltételezést modellkísérletek segítségével próbáltam alátámasztani.

[1] Mayol-Bracero *et al.* (2001) Water soluble organic compounds in biomass burning aerosol over Amazonia: Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *J. Geophys. Res.*, megjelenés alatt

Nukleáris levegőszennyeződés terjedésének modellezése

Kármán Dániel IV. évf. vegyész

ELTE Fizikai Kémia Tanszék

Témavezetők: Lagzi István PhD hallgató, Turányi Tamás egyetemi docens

Nukleáris balesetek esetén egyetlen pontforrásból, korlátozott ideig nagy mennyiségű radioaktív anyag szabadul ki és a légkörben távolabbi területekre is eljuthat. Súlyos balesetek esetén a következmények a lakosság kitelepítésével és megfelelő egészségügyi intézkedésekkel csökkenthetők, de ezek csak akkor hatékonyak, ha nagyon pontosan előre jelezhető a nukleáris szennyezőanyagok várható koncentrációja (aktivitása) és érkezési ideje egy adott településre.

Kifejlesztettünk egy olyan számítógépes modellt, amely pontforrásból kiszabaduló nukleáris anyag terjedését írja le, felhasználva az előrejelzett, nagy térbeli felbontású meteorológiai adatokat (szél iránya és erőssége, hőmérséklet, borultság, relatív páratartalom). A számítások során az egyes izotópok helyi koncentrációját a radioaktív keletkezés és bomlás, az advekción, a száraz és nedves ülepedés valamint a vertikális turbulens diffúzió figyelembe vételével számítottuk. A modellezett terület 1540x1500 km, magában foglalja Közép-Európát és közepén Magyarország található. A modell függőlegesen négy rétegben írja le a levegőszennyezés terjedését, a vízszintes rétegeket pedig háromszög alapú, nem strukturált ráccsal fedi le. A számítás során a program automatikusan, de a felhasználó által ellenőrizhető és irányítható módon finomítja a rácsfelosztást azokon a területeken, ahol a koncentráció gradiens nagy, így a finom felosztás folyamatosan követi a szennyeződést. Ez a megközelítés lehetővé teszi, hogy a számítógépes erőforrások hatékony felhasználásával a kritikus területeken igen jó térbeli felbontást (6 km rácspont távolság) érjünk el.

A számítógépes modellt egy hipotetikus 1998. augusztusi paksi reaktorbaleset adataira teszteltük. Felhasználtuk ezen időszak valós meteorológiai adatait és a kiszabadult radioaktív anyag összetétele, mennyisége és kibocsátásának üteme megfelel egy lehetséges súlyos paksi baleset körülményeinek. Az adaptív rács használatával mintegy 18-szor gyorsabban, de csaknem azonos megoldást kapunk a térben és időben állandó, 6 km felosztású ráccsal kapott eredményekhez képest. Ennek alapján a modellünk kiválóan alkalmas nukleáris balesetek esetén a lakosság veszélyeztettségének gyors és pontos előrejelzésére, és így a hatékony katasztrófavédelmi intézkedések hasznos eszköze lehet.

A légköri aeroszol tömegkoncentrációjának összehasonlító vizsgálata Budapesten

Machon Attila V. *évf. kémia-környezettan*
 ELTE Kémiai Technológia és Környezetkémiai Tanszék
 Témavezető: Dr. Salma Imre tudományos főmunkatárs

A budapesti légszennyezettséget mérő automata hálózat mostanra már elavult, ezért lényeges átalakuláson megy keresztül az Európai Unió irányelveinek megfelelően. A szálló por esetében például fokozatosan térnek át az összes részecske (TSP, total suspended particulates) monitorozása helyett a PM10 frakció mérésére. Nyugat-Európai tapasztalatok és az US EPA alkalmazott koncepciója szerint azonban az emberi egészségre potenciálisan nagyobb veszélyt jelentő, PM2.5 frakciót is célszerű tanulmányozni. Ennek érdekében egy nemzetközi kutatási projekt részeként intenzív, terepi mérési és mintavételi kampányt tartottunk Budapest két helyén 2002. április 22-től május 5-ig.

Személyes feladatomban volt a soros szűrőegységgel (SFU, stacked filter unit) nucleopore membrá-, teflonszálalás és kvarcszálalás szűrők alkalmazásával gyűjtött aeroszol légköri tömegkoncentrációjának a meghatározása, összehasonlító vizsgálata, valamint az eredmények és a közúti gépjárműforgalom kapcsolatának a tanulmányozása. Az általunk végzett mérések először szolgáltatnak adatokat Budapesten e méretfrakcióra vonatkozóan.

Eddigi eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy PM2.5 frakció napi átlagos koncentrációja 16–49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, míg a finom frakciójú korom (BC) koncentrációja 1.7–7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tartományban változott. A nucleopore szűrővel történő mintavételi eljárás megismételhetősége kb. 5%. A teflon szűrővel mért adatok átlagban mintegy 13%-kal kisebbek a nucleopore szűrővel mért koncentrációknál, míg a kvarc szűrő adatai 56%-kal nagyobb értékeket eredményeznek a gázok adszorpciója, illetve a szemi-illékony vegyületek és az átszívott levegő kölcsönhatása miatt. A meteorológiai paraméterek természetesen jelentős mértékben befolyásolják az aeroszol tömegkoncentrációját. Emellett szignifikáns összefüggést figyeltünk meg a PM2.5 és a közúti gépjárműforgalom között is a napi lefutások esetén az emisszió és a utcai/felületi por reszuszpenziója következtében. A BC változékonysága viszont lényegesen meghaladta a gépjárművek számának ingadozását, amely az egyes motortípusok különböző mértékű korom-emissziójával hozható kapcsolatba.

A humusz hatása üledékek nehézfém adszorpciójára

Márton Ágnes V. *évf. vegyész*
 DE Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék
 Témavezető: Dr. Antal Károly egyetemi adjunktus

A Tiszát 2000-ben több nehézfém szennyeződés érte, mely végigvonult a folyón és több helyen lerakódott. A nehézfémek az üledékekben a körülményektől függően különböző módon kötődhetnek meg.

Tanulmányoztam a humusz (Na-humát; $M=500000$) hatását a nehézfémek megkötődésére; bányászott Ca-bentonit üledékmodellen és tiszai üledéken.

A fémek adszorpcióját 0,1-10 ppm fémion koncentráció tartományban vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a Ca-bentonit erősen adszorbeálja a fémeket és azon a humusz adszorpcióját $\text{Pb} < \text{Zn} < \text{Cu}$ irányban növelik.

A modellezés után a tiszai iszapot vizsgáltam. A humusz koncentráció tartománya 0,0033–1,32 g l^{-1} volt. Kimutattam, hogy $\approx 0,1 \text{ g l}^{-1}$ humusztartalom fölött a fémionok már oldat fázisban találhatóak. Ez az iszap mennyiségére vonatkoztatva közelítőleg 0,0066 arány.

Az adszorpció viszonyokat mind a fémek, mind a humusz esetében Freundlich-típusú izotermákkal tudtam leírni. Humusznál az izoterma ún. visszahajló típusú volt. Ennek oka, hogy kis koncentrációnál az egyedi molekulák kötődnek meg, míg a humusz CMC értéke felett a micellák adszorpciója történik. Ez kisebb fajlagos adszorbeált mennyiséget eredményez. Ekkor a micellaképződéssel járó deszorpció folyamatok kerülnek előtérbe. Az üledékhez kötött nehézfémek a deszorbeálódott micellákban kerülnek át a fluid fázisba.

A fenti eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy akár kis mennyiségű szerves anyag képes mobilizálni az üledékekben megkötött nehézfémeket.

Speciációs rendszer fejlesztése arzén módosulatok meghatározására talajban

Németh Lajos V. évf. élelmiszermérnök

Schäffer Richárd V. évf. élelmiszermérnök

SZIE Élelmiszertudományi Kar Alkalmazott Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Fodor Péter egyetemi tanár, Sörös Csilla PhD hallgató

Sokáig a teljes elemkoncentráció meghatározásával jellemezték a fémek és félfémek környezetre és az emberi szervezetre gyakorolt hatását. Ezzel egyidejűleg figyelmen kívül hagyták, hogy az elemek a környezetben különböző vegyületek formájában vannak jelen, melyek eltérő toxicitásúak. A speciációs analitika ezeknek az elemeknek az elválasztásához, azonosításához és mennyiségi meghatározásához szükséges analitikai módszereket foglalja magába.

Az arzén kétféle módon kerülhet a talajba, vagy antropogén, vagy geológiai úton. Irodalmi adatok alapján a talajban kizárólag szerves arzénmódosulatok fordulnak elő, melyek toxicitása nagyságrendekkel meghaladja a szerves módosulatókat. Ezért válik különösen fontossá a talajban, mint a bioszféra alkotójában, az arzénmódosulatok szelektív mérése.

A speciációs analízis egyik legjelentősebb problémája a mintaelőkészítés. A különböző módosulatókat eredeti kémiai formájukban kell megőrizni. A mintaelőkészítés során a mikrohullámú foszforsavas extrakciót optimáltuk az alábbiak függvényében:

- Extrakció ideje
- Mikrohullám teljesítménye
- Extraháló sav koncentrációja

Az analitikai rendszer három részből áll:

- HPLC
- Hidridgenerátor
- AFS detektor

Ionpárhépző kromatográfiás rendszert dolgoztunk ki az arzenit(AsIII), arzenát(AsV), dimetil-arzénessav(DMAs) és monometil-arzénessav(MMAs) szelektív elválasztására. A módszerfejlesztés során az alábbi paramétereket optimáltuk:

- Mozgó fázis (ionpárhépző reagens koncentrációja, ionerősség, pH)
- Áramlási sebesség

Az általunk kidolgozott mintaelőkészítés és analitikai módszer alkalmas a talajban található arzénmódosulatók szelektív, kvantitatív rutinszerű meghatározására.

A városi széntartalmú aeroszol méreteloszlásának meghatározása

Ocskay Rita V. évf. vegyész

ELTE Kémia Technológiai és Környezatkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Salma Imre tudományos főmunkatárs

A széntartalmú aeroszol a finom méretű légtörő aeroszol tömegének 54–61 %-át alkotja Budapest belvárosában. Ennek köszönhetően nagyon fontos szerepet játszik az aeroszolok környezetre (pl. az emberi egészségre) gyakorolt hatásaiban és levegőkémiai folyamataiban egyaránt. A széntartalmú aeroszol elemi szénből (EC) és több száz szerves vegyületből áll, mely utóbbiakat szerves szénrel (OC) jellemezhetjük összefoglalóan. A szerves aeroszol képződési mechanizmusára, ezáltal a részecskék kémiai összetételére és tulajdonságaira vonatkozó eddigi ismereteink nagyon hiányosak a széntartalmú aeroszol bonyolult kémiai összetétele és szerkezete, valamint a mintavétel sajátos problémái miatt. A budapesti, széntartalmú aeroszol és hatásainak jobb megismerése érdekében egy átfogó nemzetközi kutatási projekt indult a 2002. évben. Diákköri munkámmal e kutatásba kapcsolódtam be.

Személyes feladatomban foglalkoztam a Rákóczi úton 2002. április 22-től május 5-ig tartott intenzív, terepi mérési kampány segítésével, elsősorban az egyik mintavevő: a MOUDI impaktor mintáinak és adatainak a feldolgozását, különös tekintettel az aeroszol, az OC és EC részletes méreteloszlásainak meghatározására, valamint a méreteloszlások és meteorológiai paraméterek közötti kapcsolatrendszer felderítésére.

Az aeroszol tömegét gravimetriás módszerrel határoztam meg, az EC és OC mérése termo-optikai transzmissziós módszerrel jelenleg is folyamatban van. Az analitikai adatok alapján elkészítettem 11 nappalt és 12 éjszakát reprezentáló egyedi méreteloszlást. Ezek alapján megállapítottam, hogy az aeroszol tömeg méreteloszlása kétféle, amelyben leggyakrabban a durva módus dominál. A durva méretű részecskék legnagyobb része reszuszpendált felszíni port. Néhány esetben viszont – a korábbi mérésektől eltérően – a finom módus tömege jelentősebb volt a durva módus tömegénél. Fejlett gazdaságú országokban már jóval korábban megfigyelhető volt ez a tendencia. A finom méretű részecskék relatív hozzájárulásának növekedése az össztömeghez az intenzívebb gépjárműforgalommal, illetve a korszerűbb fűtési, égető és portalanító technológiák és megoldások elterjedésével van kapcsolatban. Az aeroszol helyi koncentrációjának és méreteloszlásának alakulása a forrás intenzitásán és a diszperzió hatékonyságán túlmenően meghatározó módon függ a meteorológiai tényezőktől (pl. csapadékelemek, szélsőségek).

Peszticidok fényérzékenysége és fotolitikus degradációjának vizsgálata, valamint biológiai hatásának modellezése

Rapi Sándor okl. biológia-környezetvédelem-tanár

Eszterházy Károly Főiskola Környezettudományi Tanszék

Témavezető: Dr. Kiss Attila főiskolai docens, Dr. Rácz László főiskolai tanár

Kutatásunk célkitűzése az s-triazin és tiolkarbamát típusú, a gyakorlatban széleskörűen alkalmazott növényvédőszeres fotokatalizált degradációjának vizsgálata.

Különös jelentőséggel bír napjainkban a nagy mennyiségben alkalmazott, káros mellékhatásokkal bíró, minden bizonnyal toxikus termékekre bomló, ezáltal káros mellékhatással bíró növényvédőszeres degradációjának vizsgálata. Környezetterhelő hatásuk bizonyított ugyan, de a reakciómechanizmusok feltárása sürgető, lényegi probléma. Mind a hazai, mind a nemzetközi szakirodalomban igen nagy hiányok mutatkoznak ezen a területen.

A vizsgálatokhoz célzottan az s-triazinok köréből választottunk különböző anyagokat. Ezen anyagokkal végzett előtanulmányok (atrazin, izofluometuron, metribuzin, EPTC, terbutrin, prometrin) olyan információval szolgáltak, melyek a széleskörű gyakorlati alkalmazás, illetve a szerkezeti sajátságok okán indokoltá teszik fotodegradációs vizsgálatukat.

Első lépésben egy újszerű, speciális (oldatba merülő) UV-forrással ellátott berendezés kialakítását valósítottuk meg, majd az anyag besugárzását követően a kapott bomlástermékek elválasztása és izolálása után GC-MS készülékkel történt azok beazonosítása.

A kutatás második szakaszában a kapott degradációs termékeket az élettani hatás modellezése céljából további vizsgálatoknak vetettük alá, amely a különböző talajmikróbákra gyakorolt hatásuk tanulmányozását jelentette. A Gram-pozitív-, és a Gram-negatív baktériumok növekedési intenzitását és néhány gombafaj növekedését vizsgáljuk különböző anyagkoncentrációk mellett a tiszta hatóanyagoknál és a bomlástermékeknel.

Ezek alapján mind környezet-, mind biokémiai és egészségvédelmi szempontból igen fontosnak tartjuk, hogy vizsgálatainkkal hozzájáruljunk a növényvédőszeres degradációs viszonyainak feltárásához, s a szerves analitikai kémiai ismeretek néhány specifikus vizsgálattal történő kiegészítéséhez. Emellett a kutatás jelentőségét emeli az a tény is, hogy Hazánknak az EU- csatlakozás küszöbén jelentős lemaradást kell bepótolnia a környezetvédelem terén, melyhez a kutatás –ha csekély mértékben is – hozzájárulhat.

Valóban romlik-e a Palatínus tó minősége a második évezred küszöbén? (Vizsgálatok a tónál)

Rupert Anikó V. évf. kémia – környezettan tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai és Környeztkémiai Tanszék

Témavezetők: Dr. Barkács Katalin adjunktus, Dr. Bencze László docens

A Palatínus-tó Dorog egyik ékessége. A Benedek Endre Barlangász és Természetvédő egyesület tagjai a kilencvenes évek eleje óta figyelik a vízminőség változását. Munkájukhoz 2000 nyarán csatlakoztam. Céлом volt, hogy rendszeressé tegyem a vízminőségét, és vizsgáljam, hogy a tóba vezető dísztavakból, vagy a közeli hulladéklerakó területéről oldódhat-e ki a vízminőséget befolyásoló komponens. A tóból három, a két kisebb dísztóból egy-egy helyen rendszeresen vettem mintát. Ezenkívül a partról és a tófenékről származó iszap-, és hulladéklerakói pernye mintákat szállítottam a laboratóriumba. A vízminőségi paramétereket, és a szilárd iszap és hulladéklerakói minták desztillált vizes kioldása után visszamaradt oldatokat klasszikus analitikai módszerekkel elemeztem. A szerves mikroszennyezők mennyiségét ICP-MS (Induktív csatolású plazma tömeg spektrometria) technikával mértem.

A vizsgálatok során mind a tóban, mind a dísztavakban lúgosodást tapasztaltam.

Az m-lúgosság értéke is nő, ami ezen pH viszonyok mellett a hidrogén-karbonát tartalom, egyben puffer kapacitás növekedést jelent.

A dísztavak 100% feletti oldott oxigén tartalma is jelzi, hogy ott szerves anyag felhalmozódás van. A nitrát-ion tartalom is magas. A dísztavak minősége tehát nem megfelelő, ezeknek a vizét helytelen a tóba engedni. A többi paraméter alapján nem beszélhetünk a tó vízminőségének számottevő romlásáról. Az ICP-MS-sel mért adatok is alátámasztják ezt. Úgy tűnik, hogy a hulladéklerakóról jelentős mennyiségű szennyező anyag nem oldódik ki, de a jelenlegi mérések még nem szolgáltatnak elegendő információt ennek megállapítására. Éppen ezért céлом a jövőben a hulladék lerakóról származó minták további feldolgozása.

Kutatásaim vizsgálati módszereit olyan szempontból is elemzem, hogy a középiskolás oktatásban mennyire használhatók, és mennyire illeszkednek a nemzetközi oktatási elvárásokhoz.

Kiemelkedő természeti értékről van szó, amelynek a minősége még nem romlott el. A mi feladatunk, hogy megvédjük, megőrizzük ebben az állapotban.

Az alsó méréshatár kiterjesztése környezeti minták uranil ion tartalmának elemzésére

Szili Mónika IV. évf. biológia-kémia

Pécsi Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Kovács Barna egyetemi docens

Környezetvédelmi szempontból fontos feladat a természetes és ipari vizek, talajok nehézfém-ion tartalmának mérése. Pécssett és környékén – a közelmúltban bezárt uránbánya közelsége miatt – különösen fontos a talajvíz uranil-ion tartalmának folyamatos ellenőrzése. A közelmúltban megindított rekultiváció részeként a volt uránbánya, a dúsító valamint a meddőhányó környékén több mintavételező kutat alakítottak ki és a kutakban összegyűlő vízminták uranil koncentrációját rendszeresen mérik. A minták uranil koncentrációja felszíni vizekben 10^{-9} - $5 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³ (0,3-15 ppb), kutakban pedig 10^{-8} - $3 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³ (3-90 ppb) tartományba esik. Az uranil-ionok meghatározását a mintában jelenlévő - az uranilénál több nagyságrenddel nagyobb koncentrációjú - ionok (pl. Fe^{2+/3+}, Cl⁻, HCO₃⁻, stb.) valamint szerves összetevők (pl. huminsav származékok) zavarhatják. A jelenleg alkalmazott lumineszcenciás uranil-ion meghatározási módszer alsó méréshatára 12-15 ppb.

Feladatunk olyan lumineszcenciás módszer keresése volt, mellyel az alsó mérési határ legalább egy nagyságrenddel csökkenthető. Az uranil-ionok szelektív extrakciójára alkalmazott módszerek áttekintése után munkánk első részében - a rendelkezésre álló szakirodalom alapján - molekulaszitát készítettünk és megvizsgáltuk alkalmasságát az uranil-ionok analízis előtti dúsítására. Meghatároztuk az extrakció optimális időtartamát, az optimális pH-t, a molekulaszita kapacitását. Megvizsgáltuk a molekulaszita alkalmazhatóságát néhány komplexképző jelenlétében. Kísérletet tettünk a molekulaszitán megkötődött uranil-ionok direkt lumineszcenciás meghatározására, mely nem járt eredménnyel. Na-pirofoszfát oldattal azonban sikerült az uranil-ionokat a molekulaszitáról leoldani. Vizsgáltuk a leoldás körülményeit: meghatároztuk a hőmérséklet, a pirofoszfát-ion koncentráció és az oldat pH-jának hatását. Mivel a visszaoldáshoz az eredeti mintatérfogathoz kisebb térfogatot alkalmaztunk, az uranil-ionok előzetes dúsítása lehetővé vált.

Pirofoszfát jelenlétében az uranil intenzíven lumineszkál. Steady-state és időbontott lumineszcenciás mérésekkel megállapítottuk az uranil meghatározás optimális körülményeit. Pirofoszfát tartalmú oldatban az alsó méréshatárra $3 \cdot 10^{-9}$ mol/dm³ (1 ppb), a kimutatási határra 10^{-9} mol/dm³ (0,3 ppb) adódott.

Szerves kémia I.

Ismétlődő MUC1 epitópszekvenciát tartalmazó peptidek szintézise

Bánóczy Zoltán V. évf. vegyész

ELTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Mező Gábor tudományos tanácsadó

A mucin fehérjék az epithel sejtek felszínét borító nyálka legjelentősebb alkotói. A szervezetben nedvesítő és a különböző behatásokkal szemben védő funkciót látnak el. Érdekes és egyben legfontosabb tulajdonságuk, hogy a szövet rákos elváltozása esetén megváltozik a szerkezetük (glikoziláltságuk csökken) és termelődő mennyiségük (nagyobb mennyiségben termelődnek). Ez a változás azt eredményezi, hogy a szervezet antitesteket termel ellenük. Ezt az immunválaszt lehet kihasználni mind a diagnosztikában, mind terápiában. Terápiás szempontból szintetikus vakcinák kifejlesztésén dolgoznak, melyek aktív immunizálásra képesek. Diagnosztika terén pedig mind hatékonyabb kimutatási módszereket szeretnének kifejleszteni, a rák korai felismerésére.

Munkám során a MUC1 fehérje különböző számú epitóp régióját tartalmazó oligopeptideket kívántam előállítani, és vizsgálni akartam az ellenanyag kötődését ezekhez az oligopeptidekhez. A nagy tagszámú peptideket oldat fázisú konjugálással, illetve kémiai ligációs módszerrel állítottam elő. Szintén elkészítettem a MUC1 fehérje epitóp szakaszát tartalmazó ciklopeptid változatát is, abban a reményben, hogy a merev szerkezetben rögzített epitóp antigén felismerése nagyobb lesz, mint a megfelelő lineáris szerkezeté.

Mind ezek megvalósításához a MUC1 fehérje ismétlődő szekvenciájából indultam ki. Ez egy 20 aminosavból álló peptid. A konjugálásukhoz 3 fragmenst állítottam elő, melyek:

1. H-VTSAPD(OcHex)TRPAPGSTAPPAHG-NH₂
2. Fmoc-VTSAPD(OcHex)TRPAPGSTAPPAHG-OH
3. Choc-VTSAPD(OcHex)TRPAPGSTAPPAHG-OH

Konjugálással az alábbi peptideket építettem fel H-(VTSAPDTRPAPGSTAPPAHG)₂-NH₂ és a H-(VTSAPDTRPAPGSTAPPAHG)₃-NH₂.

A kémiai ligációs módszerhez az alábbi két peptidet szintetizáltam

H-VTSAPDTRPAPGSTAPPAHC-NH₂ és a Cl-CH₂-CO-VTSAPDTRPAPGSTAPPAHG-NH₂, melyekből a H-VTSAPDTRPAPGSTAPPAHC(-CH₂-CO-VTSAPDTRPAPGSTAPPAHG)-NH₂ építettem fel.

Előállítottam, még a c(CH₂-CO-APDTRPC)PG-NH₂ ciklopeptidet is.

Az előállított peptideket HPLC-vel tisztítottam, analitikai HPLC-vel, aminosav analízissel és tömegspektrometriával jellemeztem.

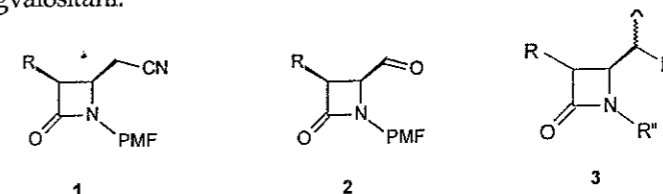
β-Laktámszármazékok redukatív dehalogénezése

Boros Éva V. évf. vegyészmérnök

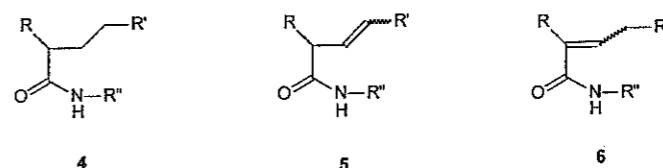
BMGE Vegyészmérnöki Kar Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Fetter József egyetemi docens

Az 1 típusú cianometil-származékok számos izolált heterociklust tartalmazó β-laktámszármazék kulcsintermedierjei, melyek új kondenzált benzodiazepinek alapanyagai. Ezek előállítását a cikloaddícióval jól hozzáférhető 2 karbaldehidből 3 típusú halogénmetil származékokon keresztül redukatív dehalogénezéssel kívántuk megvalósítani.



Meglepetésünkre 3 típusú vegyületek redukciója során a redukció módjától (H₂, Pd/C, Bu₃SnH vagy Zn/AcOH) függően 1 mellett különböző arányban 4, ill. 5 és 6 is keletkezett.



Kutatásaink során vizsgáltuk, az általunk szintetizált halogénid származékokkal (3, X=Cl, Br, I) a redukációs reakciók mechanizmusát és annak hatását a termékösszetételre.

Megállapítottuk, hogy katalitikus redukcióval a 3 típusú bromidokból, Zn/AcOH-as redukcióval pedig a 3 típusú bromidokból és kloridokból célszerű az 1 típusú vegyületeket előállítani, míg a Bu₃SnH-es redukció mindhárom halogénszármazék esetén jó termeléssel adja a kívánt gyűrűs terméket.

Mechanokémiai szintézissel készült dodekafoszforvolfrámsav/SiO₂ jellemzése és alkalmazása

Csongrádi Anikó, IV. évf. vegyész

SZTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Molnár Árpád, egyetemi tanár

A heterogén katalizátorok előállítása mechanokémiai módszerekkel kevésbé ismert eljárás. A szintézis során a hordozót és a katalitikusan aktív komponens golyósmalomban őrlük addig, amíg a megfelelő minőségű katalizátort nem sikerül előállítani. A hordozó nagy jelentőségű, hiszen biztosítja a katalitikusan aktív centrumok megfelelő diszperzitását, valamint a nagy fajlagos felületet.

Munkánk során két, mechanokémiai őrléssel előállított katalizátort vizsgáltunk, ahol a hordozó szerepét szilícium-dioxid töltötte be, a katalitikusan aktív komponens pedig a dodekafoszforvolfrámsav (HPW) volt. Az őrlést saválló acél malomban (SiO₂-HPW-A minta), illetve polisztirol malomban (SiO₂-HPW-B) végezték. Így lehetőségünk nyílt, hogy vizsgáljuk az őrlés körülményeinek hatását a katalizátor szintézisére, vagyis az őrlési körülmények optimalizálását tanulmányozhattuk. Összehasonlítás céljából szintetizáltunk olyan katalizátort is, mely a szilícium-dioxid HPW-sal történő impregnálásával készült (SiO₂-HPW-C). A minták HPW tartalma 10 m% volt. Kísérleteinket elvégeztük tiszta HPW-sal is, hogy nyomon tudjuk követni a hordozó és az őrlés hatására bekövetkező változásokat.

A katalizátorok fizikai tulajdonságainak vizsgálata során diffúz reflexiós IR valamint röntgenspektroszkópiás méréseket végeztünk annak érdekében, hogy a katalizátorok szerkezetét igazoljuk.

A katalitikus aktivitás vizsgálatok során a mintákat Friedel-Crafts-alkilezési és Friedel-Crafts-acilezési reakciókban tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a tiszta HPW-hoz képest a hordozóra felvitt HPW jelentősen aktívabb katalizátor. Ugyanakkor az általunk szintetizált SiO₂-HPW-C katalizátor aktivitása elmarad a SiO₂-HPW-B mintától, de sokkal jobb a SiO₂-HPW-A mintáénál. Fentiek alapján elmondhatjuk hogy a polisztirol malomban polisztirol golyókkal végzett őrlés argon atmoszférában bizonyult a leghatásosabb katalizátorkészítési módszernek.

Ferrocén szubsztituált heterociklusok szintézise, szerkezetmeghatározása és nagyműszeres analízise

Fábián Balázs V./I.évf. kémia/fizika

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Sohár Pál egyetemi tanár, Dr. Csámpai Antal egyetemi docens

Munkám magában foglalja az 1,1'-diformil-ferrocén és 1,1'-diacetyl-ferrocén mindkét ciklopentadienát gyűrűn hidrazonrészleteket tartalmazó új vegyületek szintézisét és komplex szerkezetmeghatározását IR, ¹H-, ¹³C-NMR spektroszkópiái valamint tömegspektrometriás módszerekkel. A fent említett vegyületeket hidrazinnal és alkalmas hidrazinszármazékokkal (szemikarbazid, tioszemikarbazid, karbodihidrazid, tiokarbodihidrazid, 1,3-diaminoguanidin) vittem kondenzációs reakciókba. Az előállítani tervezett molekulák bisz-hidrazonok és/vagy az 1 és 1' helyzet között 4-, 6-, illetve 7 atomos láncsal áthidalt származékok. A kísérleti eredmények alapján behatóan tanulmányoztam az új vegyületek molekuladinamikai, elektronszerkezeti és konjugációs viszonyait és a reakciók törvényszerűségeit, valamint kiterjesztési lehetőségüket egyéb ferrocenil szubsztituált származékok előállítására.

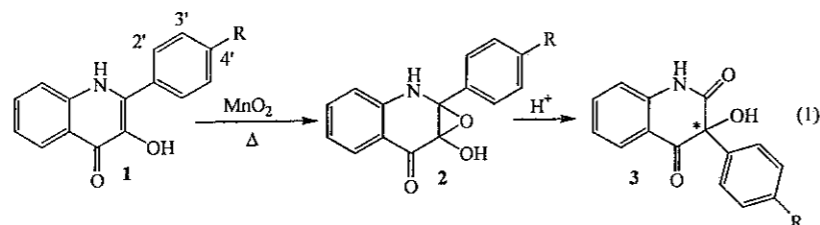
2-Fenil-(4'-helyettesített)-3-hidroxi-4(1H)-kinolinon vegyületek átrendeződési reakcióinak vizsgálata

Ganszky Iláikó okl. kém.tan.

Veszprémi Egyetem Mérnöki Kar Szerves Kémia tanszék

Témavezetők: Czauz Miklós tudományos segédmunkatárs, Dr. Speier Gábor egyetemi tanár

Ismert szerves kémiai reakció a fenolok gyök intermediereken keresztüli dimerizálódása, amelyben a szabad fenoxil gyök különböző átmenetifém vegyületekkel (CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, MnO_2) oxidálva állították elő. A 3-hidroxi-flavon, mint fenolszármazék dimerjét sikeresen előállították MnO_2 segítségével inért atmoszférában. A 2-fenil-3-hidroxi-4(1H)-kinolinon (1) csak egy, a gyűrűben lévő heteroatomban különbözik a 3-hidroxi-flavontól, éppen ezért tartottuk fontosnak ezen vegyületcsalád esetében is a dimerek előállítását. Meglepődve tapasztaltuk azonban, hogy a dimer vegyület helyett epoxid intermedier is (2) keletkezett.



Ezt az intermediert ásványi savval kezelve egy fenilcsoport vándorlással átrendeződött terméket (3) azonosítottunk egykristály röntgen-diffrakció segítségével (1). A későbbiekben ESR spektroszkópia segítségével is alátámasztottuk, hogy MnO_2 hatására nem képződnek szabad gyökök.

Több, 4'-helyzetben helyettesített 2-fenil-3-hidroxi-4(1H)-kinolinon származéknál is előállítottuk a megfelelő epoxidokat, amelyeket spektroszkópiai módszerekkel (IR, UV-Vis, NMR, MS) azonosítottunk. Más módszerrel - 2,2-dimetil-dioxiránnal, mint jól ismert epoxidálószerrel - is előállítottuk a 2-fenil-3-hidroxi-4(1H)-kinolinon epoxidját, annak további bizonyítékeként, hogy MnO_2 -dal is valóban epoxidszármazékok keletkeztek. Megállapítottuk továbbá azt is, hogy az epoxidok Mn^{2+} -ionok jelenlétében is képesek átrendeződni, ami összhangban van Ranu és munkatársai által vizsgált In(III)-komplexeiken keresztül történő átrendeződési reakciókkal.

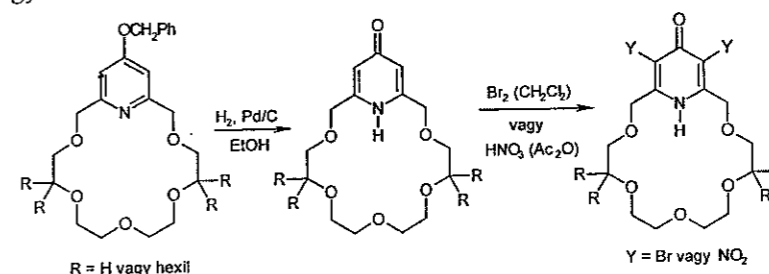
Könnyen deprotonálható, piridon egységet tartalmazó koronaéterek szintézise komplexálás és transzportfolyamatok tanulmányozása céljából

Kertész Júlia IV. évf. vegyészmérnök

BMGE Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Huszthy Péter egyetemi magántanár

Öt új piridono-18-korona-6- és két új benziloxi-szubsztituált piridino-18-korona-6-vegyületet állítottunk elő.



A makrogyűrűben szubsztituens nem tartalmazó benziloxi-piridino-18-korona-6-éter tetraetilén-glikol-ditozilát és 4-benziloxipiridin-dimetanol, a négy hexilcsoportot tartalmazó analogont pedig 4-benziloxipiridin-dimetanol-ditozilát és a négy hexilcsoportot hordozó tetraetilén-glikol reakciójával állítottuk elő tetrahydrofuranban NaH bázis alkalmazásával.

A benziloxi-szubsztituált makrociklusok O-benzilcsoportjának eltávolításával kaptuk a piridono-18-korona-6-étereket. Az utóbbiak bromozásával a dibrom-, nitrálásával pedig a dinitropiridono-makrociklusokat nyertük.

Az így kapott deprotonálható koronaéterek pK_a értékei jóval kisebbek, mint a piridonyűrűben szubsztituenseket nem tartalmazó makrociklusoké, így előbbieket az utóbbiaknál jóval kisebb pH-jú adófázis esetén is alkalmazhatók az energetikailag kedvező és igen szelektív, ún. anion nélküli fémion-kompleképzésre és -transzportra.

Aceton enantioszelektív aldol addíciója alifás aldehidekre

London Gábor II. évf. vegyész

SZTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Bartók Mihály egyetemi tanár, Dr. Szöllősi György tud. mtárs

A gyógyszerek, növényvédő szerek, illatanyagok előállításához szükséges optikailag tiszta királis anyagok iránti igény napjainkban fokozatosan növekszik. A legelőnyösebb módszer optikailag tiszta anyagok előállítására ezek aszimmetrikus szintézise. Igen jelentősek az új C-C kötés kialakulásával járó reakciók, mint például az enantioszelektív alkilezések, Michael-addíciók, Mannich-reakciók, aldol addíciók. Jelentős eredményeket értek el az enantioszelektív aldol addíciók terén; számos katalitikus eljárást dolgoztak ki, amelyekben az aldol donor előaktiválása szükségeltetett enol-éterre vagy enol-szililéterre való alakítással. Ugyancsak magas enantioszelektivitást lehet elérni enzimek és antitestek katalizátorként való alkalmazásával. A közelmúltban fedezték fel, hogy egyszerű aminosavak kis mennyisége elegendő ketonok aldehidekre történő aldol addíciójának katalizálására anélkül, hogy az aldol donor előzetes aktiválása szükségeltetne. A természetes aminosavak közül az L-prolin a leghatásosabb katalizátor e célra, azonban a vizsgálatok főleg aromás aldehidekre terjedtek ki.

Célul tűztük ki, hogy vizsgáljuk aceton enantioszelektív addícióját alifás aldehidekre, valamint, hogy megpróbáljuk a reakciót sokkal gazdaságosabb és környezetkímélőbb heterogén katalitikus körülmények között megvalósítani. Vizsgáltuk alifás aldehidek esetében a szénlánc méretének függvényében a reakciósebességet, a hozamot és az enantioszelektivitást. Vizsgálataink igazolták, hogy a reakció jó hozammal és magas enantioszelektivitással végrehajtható ezen aldehidek esetén is. Megmutattuk, hogy a reakcióelegyből kihagyhatók az eddigiekben használt, nehezen elválasztható oldószerek, a dimetil-szulfoxid és a dimetil-formamid; a reakció hasonló eredményt adott akkor is, ha csak a reaktánsként is alkalmazott acetonban végeztük el. A reakció végbemenetelének feltételeként közölték, hogy a katalizátor szabad karboxil-csoportot kell tartalmazzon, ennek ellenére, a szabad karboxil-csoportot nem tartalmazó dipeptid (L-Pro-L-Try-CH₂OH) felhasználásával szintén jó hozamokat és magas enantioszelektivitást értünk el. Lépéseket tettünk a reakció heterogén katalitikus körülmények közti megvalósítására. A homogén rendszerben már eredményesen alkalmazott L-prolint Merrifield-gyántára kötöttük. Ennek a heterogén katalizátornak az alkalmazása lehetővé tette a reakciótermék egyszerűbb elválasztását a katalizátortól, valamint ez utóbbi többszöri eredményes felhasználását.

Új P-heterociklusok szintézise 1,2-dihidrofoszfinin-oxidok módosításával

Sipos Melinda V. évf. vegyészmérnök

BMGE Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Keglevich György egyetemi tanár, Dr. Szieberth Dénes egyetemi adjunktus

Feladatokat néhány a foszforatomon különböző helyettesítőt tartalmazó dihidrofoszfinin-oxidok előállítása és azok telítettségi- és helyettesítési fokának módosításával új származékok szintézise képezte. Vizsgálni kívántam a molekulák redukcióját és exociklusos foszforfunkció bevezetését Michael-addícióban.

A trialkilfenil-dihidrofoszfinin-oxidok katalitikus hidrogénezéssel hexahidrofoszfinin-oxidokká alakultak, de triizopropilfenil helyettesítő esetén a fő irány - gyűrűszűkülés eredményeként - dimetilfoszfolán-oxidok képződése volt.

A triizopropilfenil-dihidrofoszfinin-oxidok elektronban elszegényített kettőskötését szelektíven redukáltuk borán-dimetil-szulfiddal, s így a megfelelő tetrahidrofoszfinin-oxidhoz jutottunk.

Legfigyelemreméltóbb eredményeinket talán az 1,2-dihidrofoszfinin-oxidokba történő foszfortartalmú funkciós csoport bevezetésével értük el. Michael-akceptorok lévén, a bennük lévő kettőskötés könnyen reagált a dialkil-foszfitokból, vagy a difenil-foszfin-oxidból képzett anionokkal. A megfelelő 3-helyettesített-tetrahidrofoszfinin-oxidok diasztereoszelektív módon képződtek, és a szelektivitást értelmeztük.

Ab initio kvantumkémiai számításokat végeztünk a tetrahidrofoszfinin-oxidok kedvező konformációjának felderítésére. Kiderült, hogy az exociklusos P(O)Y₂ csoportot axiális helyzetben tartalmazó *csavart-kád* konformáció a legkedvezőbb mindkét vizsgált esetben.

Oxigén kén cserével a megfelelő szulfid származékokat is előállítottuk és deoxigénezés után egy difoszfinhoz jutottunk, amit foszfin-borán komplexként stabilizáltunk. A difoszfin komplexképzési reakcióját is tanulmányoztuk.

A célmolekulák több szempontból is érdekesnek ígérkeznek. Azon belül, hogy az előállított vegyületek potenciálisan biológiai aktivitással rendelkezhetnek, az exociklusos foszfor-funkcióval rendelkező származékok „biszfoszfónát-jellegűek” így csontépítő hatásuk lehet.

A védőcsoport egyidejű változtatásával járó szubsztitúciós reakciók a szteroidok sorában

Szűjli Ágota okl. vegyész, I. évf. Ph.D. hallgató

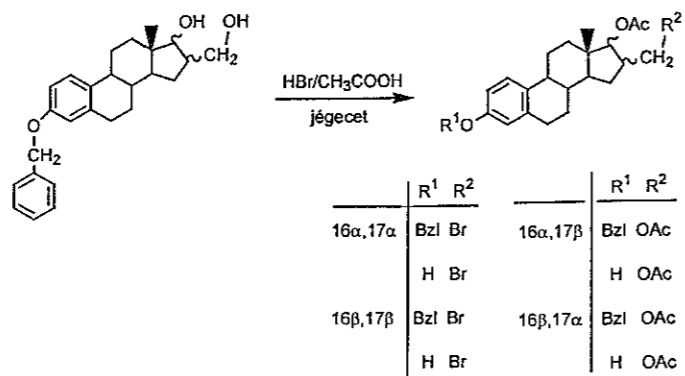
SZTESzerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Schneider Gyula egyetemi tanár

A nők körében világszerte a leggyakrabban diagnosztizált betegség az emlőrák. Annak ismeretében, hogy az ösztrogének jelentős szerepet játszanak a rák kialakulásában, logikus megoldást jelent a terápiás kezelésben antiösztrogén hatású vegyületek alkalmazása. A legújabb irodalmi eredményekből ismert, hogy az ösztrom különböző módon szubsztituált származékai az ösztrom receptorokhoz viszonylag erősen kötődve antiösztrogén hatást fejtenek ki.

Az ösztromból kiinduló 16-szubsztituált származékok előállításánál a munka folyamán fennáll azonban a vegyület hormonhatásának veszélye.

Ennek visszaszorítására olyan eljárást dolgoztunk ki, amelynél a hormonhatással nem rendelkező 3-benziloxi-16-hidroximetil-ösztrom-1,3,5(10)-trién-17-ol *cisz*-izomereiből kiindulva a frontoldali szomszédcsoporthatás felhasználásával 16-brómmetil-ösztrom-1,3,5(10)-trién-3,17-diol-17-acetátok keletkeznek. Az átalakulás során a nukleofóg csoport kiépítésével egyidejűleg debenzileződés is bekövetkezik és így egy lépésben jutunk a C-16-os helyzetben szubsztituált ösztromdiol célvegyületekhez, amelyek közvetlenül kerülhetnek receptorkötődési vizsgálatra.



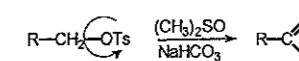
Gyűrűs szteroid-karbonátok sztereoselektív képződése

Szűjli Emília V. évf. vegyész

SZTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Schneider Gyula egyetemi tanár

A szerves kémiai átalakulásoknál az oxidációs folyamatok – ellentétben a redukcióval – viszonylag nehezen szabályozhatók. A Kornblum oxidáció lehetőséget ad arra, hogy az 1-es oxidációs fokú vegyületek 2-es oxidációs fokon megállnak anélkül, hogy a további oxidáció következne be. Így az alkil-, aralkil-toluolszulfonsav-észterekből, illetve halogenidekből dimetilszulfidban, NaHCO₃ jelenlétében a megfelelő karbonil vegyületek képződnek.



A karbonátképződési folyamat feltételeinek tanulmányozására a 16-*p*-tolilszulfoniloximetil-3-metoxi-ösztrom-1,3,5(10)-trién-17-ol négy lehetséges izomer módosulatiának Kornblum oxidációját végeztük el.

Azt tapasztaltuk, hogy a *cisz*-izomerek, így a 16 α ,17 α -, a 16 β ,17 β -, valamint az egyik *transz* izomer, a 16 α ,17 β primer *p*-tolilszulfoniloxi észterei a választott kísérleti feltételek mellett gyűrűs karbonátokhoz vezettek, az oxidáció elmaradt. Az oxidáció egyedül a 16 β ,17 α -izomer esetében játszódott le, amely izomerben a szabad hidroxil funkció térhelyzete a ciklizálási reakciónak nem kedvezett.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a karbonátképzési reakció lejátszódásához az oxidációban résztvevő csoportok szomszédosságában lévő hidroxil funkció szükséges, de nem elegendő feltétel. Ahhoz karbonátképződési reakció játszódjék le, a hidroxil funkciónak megfelelő térhelyzetűnek kell lennie.

A várakozásnak megfelelően azt találtuk továbbá, hogy amennyiben a hidroxil funkció helyett acetoxi csoport van jelen, úgy a *p*-tolilszulfoniloxi csoport oxidációja bekövetkezik, és a megfelelő 16-formil-17-acetát izomerek képződnek. Ezek a vegyületek nem stabilisak, a kísérleti körülmények mellett *retro-Michael* reakcióban a megfelelő 16-formil-3-metoxi-ösztrom-1,3,5(10)-16-tetraénhez vezetnek.

Kísérletek új típusú fluorofil reagensek szintézisére

Szijjártó Csongor V. évf. vegyész

ELTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Rábai József. egyetemi docens

Fluortartalmú szerves vegyületeket régóta ismerünk, de a perfluorozott vegyületek (melyek összes hidrogénatomja fluorra van élve) tulajdonságaival és lehetséges alkalmazásaival csak a XX. Század második felétől kezdtek el foglalkozni. A leginkább szembetűnő tulajdonságuk a rendkívüli kémiai ellenálló-képesség és inertség valamint az, hogy sem vizes, sem szerves oldószerekkel nem elegyednek, hanem külön fluoro-fázist alkotnak. Ez a tulajdonságuk erősen hőmérsékletfüggő, így sok fluoroanyag magasabb hőmérsékleten már elegyedik más, nem fluoro oldószerekkel. Ezt a tulajdonságukat használják ki „fluoro kétfázisú katalitikus rendszerekben”, illetve olyan fluoro szintézisekben, ahol a célmolekulát fluoro csoporttal szubsztituálják, így biztosítva annak oldhatóságát perfluorozott oldószerekben illetve elválaszthatóságát a melléktermékektől és szennyezőktől.

A címben lévő fluorofil jelző is arra utal, hogy olyan vegyületeket próbáltam előállítani, melyek fluoro csoportokat tartalmaznak, így oldódnak perfluorozott oldószerekben. Másik törekvésem az volt, hogy ezek az anyagok lehetőleg folyékonyak legyenek, mivel így akár oldószer nélkül is lehetne velük reakciókat kivitelezni. A variációs lehetőségek száma óriási, hiszen nem csak a központi egység lehet többféle (N, O, S, C), hanem a fluoro láncok is sokféle lehetnek. A láncossz változtatásával a fluorofilítást, halmazállapotot, reakciókészséget lehet „szabályozni”, sőt a fluoro láncba vagy annak végére is többféle funkciós csoportot lehet tenni. E vegyületek közül azokat, melyek a fluorofil végükön kívül egy hidrofil vagy egy organofil véget is tartalmaznak, amfifileknek nevezzük. Ezeknek is rendkívül sokrétű az alkalmazási területük többek között a különleges membránképzési képességük miatt.

Ami a konkrét munkámat illeti, különféle perfluorozott láncokat tartalmazó aminokat és amidokat állítottam elő illetve tervezek előállítani a jövőben. Előadásomban beszélek majd a konkrét vegyületekről és a szintézisükről is.

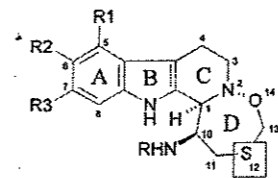
Kísérletek az eudistomin alkaloidok héttagú, oxazepin-gyűrűt tartalmazó analogonjainak a felépítésére

Ujvári Viktor V. évf. vegyész-mérnök

BMGE Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Kalaus György egyetemi tanár

1984-ben K. L. Rinehart és munkatársai a karib-tengeri *Eudistoma olivaceum* moszatból tizenöt, β -karbolin-vázelemet tartalmazó alkaloidot izoláltak. Ezek közül négy (*eudistomin C, E, K és L*) herpesz szimplex vírus I-ellenes hatást mutatott (1. ábra).



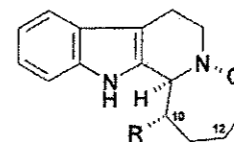
	R	R1	R2	R3
C	H	H	OH	Br
E	H	Br	OH	H
K	H	H	H	Br
L	H	H	Br	H

1. ábra

Az irodalmi előzmények alapján a három heteroatomot tartalmazó héttagú gyűrű kiépítése sok nehézséget rejt magában, ezért a munkánk arra irányult, hogy a héttagú gyűrűt megtartva, de a heteroatomok számát eggyel csökkentve (a kétatom helyett metilén-csoportot tartalmazó) oxazepin-gyűrűs származékokat építsünk ki.

Kísérleteink során N_5 -hidroxi-triptaminból és megfelelően kialakított aldehidből kiindulva két reakcióutat is végigjárva a stabilabb, etil- oldalláncot hordozó modellvegyület (1) állítottuk elő. A modellvegyület szintézise során szerzett tapasztalatokat gyümölcsoztetve építettük ki a 10- α -amino-7-debróm-12-karba-eudistomin K-t (2).

Az aminocsoportot hordozó alkaloidszerű vegyület (2) szintézise során több érdekes, váratlan mellékreakciót tapasztaltunk.

1: R = C₂H₅2: R = NH₂

Az 1,4-difoszfatriafulvén szerkezete

Höltzl Tibor II. évf. vegyészmérnök

BMGE Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Veszprémi Tamás egyetemi tanár

Az 1,4-difoszfatriafulvén szerkezetét, aromasságát, tulajdonságait, valamint előállításának reakciómechanizmusát magas szintű ab-initio módszerekkel vizsgáltuk (QCISD, CCSD, MP4, MP2, B3LYP a geometriák és az energia számítására, MP2 és B3LYP az egyéb tulajdonságok meghatározására és CBS-Q a pontos aktiválási energiák számítására).



1. ábra

A triafulvének szerkezete az első ábrán látható határszerkezetekkel jellemezhető, ezért ezek a vegyületek bizonyos mértékben aromásnak tekinthetők.

Az 1,4-difoszfatriafulvén a vegyületcsalád legújabb tagja (ezen kívül mindössze 4 triafulvén ismert), először Masaaki Yoshifuji állította elő 2001-ben, foszfaacetilén dimerizációjával.

Megvizsgáltuk a molekula geometriáját, rezgési szerkezetét, flexibilitását és a töltésviszonyokat. Ezek a számítások a jobb oldali határszerkezet létezését támasztják alá.

Az aromassági indexek (izodezmikus reakciók, valamint NICS, BIRD, és Σ CC indexek) rosszul korrelálnak, a számításokból csak kvalitatív következtetések vonhatóak le. Eszerint az 1,4-difoszfatriafulvén részlegesen aromás vegyület.

Az 1,4-difoszfatriafulvének két izomerje van: az E és a Z. Termodinamikailag a Z izomer 2,56 kJ/molal stabilisabb, mint az E. A két izomer tulajdonságai gyakorlatilag megegyeznek, de az izomerek közti inverziós gát igen magas (CBS-Q szinten 167,04 kJ/mol). A 4. foszfor atomon lévő szilil szubsztituens csökkenti az aktiválási energiát (114,10 kJ/mol), a metil szubsztituens pedig megnöveli (187,89 kJ/mol).

Az 1,4-difoszfatriafulvén erős bázis, a protonaffinitása 872,6 kJ/mol. A protonált forma – a 4-szilatriafulvénhez hasonlóan – hajlított, ún. trans-bent szerkezettel rendelkezik.

Megvizsgáltuk az 1,4-difoszfatriafulvén foszfaacetilén dimerizációjával történő keletkezését is. Több lehetséges reakcióutat is megvizsgáltunk, de a pontos reakcióutat még nem sikerült meghatározni.

Útban a nátrium-tiocianát molekula monomerjétől a kristályfázis felé

Oláh Julianna okl. biomérnök

BMGE Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Veszprémi Tamás egyetemi tanár

Munkám kiinduló pontját az adta, hogy elméleti számítások segítségével új szerkezetű pszeudohalogenid izomereket fedeztek fel a Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszékén. Az új típusú izomerekben a pszeudohalogenid csoport hajlott, és a ligandum a csoport két vége között helyezkedik el. Nátrium-tiocianát esetében a számítások alapján ez az izomer a legstabilisabb konformáció gázfázisban. Ugyanakkor a NaSCN kristályon végzett röntgen-diffrakciós vizsgálatok azt mutatták, hogy a kristályban a tiocianát-csoport lineáris, és a nátriumatom a nitrogénatomhoz kapcsolódik 144°-os kötésszöggel.

TDK dolgozatomban arra kerestem a választ, hogyan épül fel a nátrium-tiocianát kristály, melyek azok a legfontosabb kölcsönhatások, amelyek a szerkezetet befolyásolják. Kvantumkémiai számításokat végeztem a molekula monomerjén, dimerjén, valamint szisztematikusan növelt aggregátumain. A számítások azt mutatják, hogy már a HF módszer is jó eredményeket ad a geometriai paraméterekre. A kristályszerkezet alapján két cellaállandó mentén szisztematikusan növelt klaszterek szerkezetét vizsgáltam, és sikerült elérni az optimált geometriai paraméterek és az egy molekulára eső energia konvergenciáját.

A kristályszerkezetet ponttöltés és szupermolekula modell segítségével is vizsgáltam. A ponttöltés modellel optimált szerkezetben a tiocianát csoport geometriai paraméterei jó egyezést mutattak a kísérleti adatokkal, de a Na-N távolság és a NaNC kötésszög jelentősen eltért tőlük. A szupermolekula modellel három szupermolekulát vizsgáltam, melyek közül a legnagyobbal kiváló egyezést sikerült elérni a kísérleti eredményekkel.

Foszfán-szubsztitúció hatása a $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ elektronszerkezetére és a $\text{Co}(\text{CO})_n\text{NO}^+$ kötési energiáira

Gengeliczki Zsolt III. évf. vegyész

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Sztáray Bálint egyetemi tanársegéd

Átmenetifém-komplexek számos ipari jelentőségű reakcióban használhatók katalizátorként. Aktivitásuk nagymértékben függ a központi fém hozzáférhetőségétől és a hozzá kapcsolódó ligandumok minőségétől. A központi fém általában egy lazán kötött ligandum disszociációjával válik támadhatóvá, így a jövő katalizátorainak tervezése elképzelhetetlen e folyamat kinetikájának és energetikájának ismerete nélkül.

Munkámban trikarbonil-nitrozil-kobaltból foszfánszármazékokkal (PMe_3 , PET_3) előállított monoszubsztituált komplexeket vizsgáltam ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiával, hogy információt nyerjek trialkil-foszfán ligandumok donor-akceptor tulajdonságáról, valamint fotoelektron-fotoion koincidenciaspektroszkópiás mérések alapján összehasonlítottam a $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}^+$ és a $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NOPR}_3^+$ ionok disszociációjának energetikáját.

A számszerű eredmények a várakozásokkal összhangban azt tükrözik, hogy az alkilanc növelésével növekszik a ligandum elektron-donor képessége, ezáltal csökken a központi fématom *d*-pályáihoz rendelhető, és növekszik a foszforatom σ -donor magános párjához tartozó ionizációs energia.

A fotoelektron-fotoion koincidenciaspektroszkópiás mérések alapján elmondható, hogy ha a $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ molekulában egy karbonilcsoportot trialkil-foszfánra cserélünk, a molekulaionban ($\text{Co}(\text{CO})_2\text{NOPR}_3^+$) és az egyes fragmensionokban (CoCONOPR_3^+ , CoNOPR_3^+) a PR_3 -csoport elektronküldő tulajdonsága ellenére csökken a fém-szén kötés erőssége. Ezt elsősorban a foszfánligandumnak a karbonilhoz képest nagy térigényével magyarázhatjuk.

DFT (B3LYP) szinten számítottam a semleges molekulák illetve a molekulaionok és a fragmensionok elméleti térszerkezetét. Érdekes eredmény, hogy a többi speciesztől eltérően az első karbonilvesztés után visszamaradó ionokban a Co-N-O kötésszög 180° helyett 140° -hoz áll közelebb, ami arra enged következtetni, hogy a nitrozilcsoport egyelektronos ligandumként viselkedik, kisebb az elektronküldő képessége, mint a többi ionban, és a sztérikus hatások mellett ez is közrejátszhat a fém-szén kötés gyengülésében.

pH-oszcilláció létrehozása, mérése és modellezése gyenge savak jelenlétében

Miklósi László Árpád IV. évf. vegyész

DE TTK

Témavezetők: Dr. Rábai Gyula egyetemi tanár és Dr. Szabó Gabriella egyetemi tanársegéd

A nagy amplitúdójú pH-oszcillációt mutató reakciórendszerek elvileg felhasználhatók pH-érzékeny hidrogélek térfogatváltozásainak periodikus szabályozására, illetve gyenge sav tulajdonságú gyógyszerek periodikus felszívódásának vezérlésére. Alapvető kérdés ezzel kapcsolatban, hogy a hidrogélben és a gyógyszerben lévő gyenge sav pufferhatása milyen mértékben változtatja meg a pH-oszcillátor működését, vagyis a szabályozott rendszer milyen mértékben hat vissza a szabályzó mechanizmusra?

Dolgozatomban a bromát-permanganát-hidrogén-szulfid összetételű pH-oszcillátort tanulmányoztam áramlásos reaktorban különböző pK-jú gyenge savak hozzáadása mellett. Felvettem a periodikus lefutású pH-idő görbéket. Vizsgáltam a szalicilsav, szulfanilsav, fenilecetsav és ecetsav szerepét. Megállapítottam, hogy ha a gyenge sav pK-ja kívül esik az oszcilláció pH-tartományán (szalicilsav, szulfanilsav), akkor pufferhatásával alig kell számolni. Csak kismértékben befolyásolja az oszcilláció paramétereit. Azonban, ha a pK az oszcilláció pH-tartományába esik, akkor erőteljesen érvényesül a pufferhatás, megváltozik az oszcillációs görbe alakja, csökken az amplitúdó, illetve egy kritikus koncentrációhatár felett meg is szűnik az oszcilláció. Kiderült, hogy egy meghatározott koncentráció-tartományon belül a gyenge savakkal teljes mértékben helyettesíthető az eredetileg használt kénsav.

A kísérletileg megfigyelt dinamikai viselkedést egyszerű empirikus sebességi egyenletekből felállított modellel sikerült kielégítően szimulálni.

Állandó elektromos erőter által indukált mintázatképződés a savkatalizált klorit-tetrationát reakcióban

Virányi Zsanett IV. évf. vegyész

SZTE Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Horváth Dezső egyetemi adjunktus, Dr. Tóth Ágota egyetemi adjunktus,

A sík kémiai front, mely egy autokatalitikus reakció tér- és időbeli lejátszódása, konvekciómentes közegben elveszítheti planáris jellegét és egy térben változó, cellás szerkezet jöhet létre, ha az autokatalizátor fluxusa jelentősebb a reaktánsokéhoz képest. Az autokatalizátor részleges, immobilis, reverzibilis megkötésével vagy ionok közti reakcióban a vándorlási sebességek növelésével a kívánt fluxuskülönbség elérhető?

A klorit-ion és tetratioá-ion közti reakció savkatalizált, ahol a hidrogénionok karboxilációkkal való részleges megkötésével a síkfront destabilizálható. Mivel a reakcióban ionok vesznek részt, a front sebessége és szerkezete befolyásolható elektromos erőter alkalmazásával. A dolgozatomban témája annak numerikus és kísérleti vizsgálata, hogy az állandó elektromos erőter milyen hatással van a mintázatképződésre savkatalizált reakcióban.

A rendszert leíró differenciálegyenleteket felírva és numerikusan megoldva megmutattuk, hogy megfelelő irányú elektromos erőter alkalmazásával kívánt mintázat (síkfront vagy cellás szerkezet) stabilizálható. A komponenseket elkülönítő térerő használatával stabilis síkfrontból előre haladó és lemaradó részekkel jellemezhető mintázatot tudunk előállítani, míg az ellenkező irányultságú térerővel instabilis síkfrontot tudunk stabilizálni.

Kísérleteinket nátrium-metakrilát tartalmú poliakrilamid gélben hajtottuk végre, amellyel egyrészt biztosítottuk, hogy a reakció konvekciómentes közegben játszódjon le, másrészt a gél nátrium-metakrilát tartalmának változtatásával kialakítottuk a kívánt mintázatot. Az állandó elektromos erőteret nagy ionerősség alkalmazásával értük el és tanulmányoztuk az ionerősség mintázatképződésre gyakorolt hatását is. A gélt plexiből készült cellába helyeztük, és platinadrótok mentén elektrolízissel síkfrontot indítottunk, majd megfelelő térerőt állítottunk be és számítógép által vezérelt képfeldolgozó rendszerrel rögzítettük a front változását. Kísérleteinkben a modellszámításokkal jó összhangban a kívánt mintázatot tudtuk előállítani.

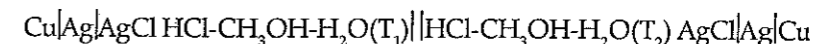
Nem izotermikus galvánecellák vizsgálata víz-metanol elegyekben

Puskás Zsófia V. évf. vegyész

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Szabó Kálmán egyetemi tanár

A nem izotermikus galvánecellák szerteágazó felhasználási területük miatt érdekes részét képezik az elektrokémiai kutatásoknak. Ilyen vizsgálatok alkalmasak például elektród-folyamatok aktiválási entrópiáinak és transzportfolyamatok entrópiáinak meghatározására. Különösen az ionok transzportja fontos, hiszen ez szoros összefüggésben van az ionok és az oldószermolekulák kölcsönhatásával és ezáltal az oldat szerkezetével. A vizsgálataink során a



nem izotermikus galvánecella potenciálkülönbségét (E_p) mértük, s arra kerestük a választ, hogy milyen összefüggés van a kloridion standard ionentrópiája és a rendszerben létrejövő ionpárok asszociációs állandója (K) közt.

Megállapítottuk, hogy E_p értéke a szóban forgó rendszerek esetében lineárisan változik a hőmérséklettel a vizsgált hőmérséklet-intervallumban. Meghatároztuk a kloridion standard parciális moláris ionentrópiáját ($S_{\text{Cl}^-}^0$), mely az elegy összetételétől függően $41,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ és $73,5$ között változik, és 90% metanol tartalomnál minimumot mutat. Ez valószínűleg abból ered, hogy ennél az összetételnél felbomlik a tiszta metanolra jellemző polimer szerkezet, így az ionok már nagyobb mértékben solvatálódnak. Méréseink azt mutatják, hogy széles relatív permittivitás tartományban $\lg[(S_{\text{Cl}^-}^0)^{-1}]$ és $\lg K$ analóg módon változik. Az eltérések megértéséhez további vizsgálatokra van szükség.

Nagy frekvenciákon működő impedanciamérő rendszer összeállítása és alkalmassá tétele hallgató laboratóriumi gyakorlatokhoz

Vrabecz Attila V. évf. vegyész

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető Dr. Láng Győző egyetemi docens

Feladatom a IV. évf. vegyész hallgatók számára kiírt az „emelt szintű fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlatok” során végrehajtandó „Poláris molekula dipólusmomentumának meghatározása” című méréshez korábban használt OH-301-es típusú Radelkis gyártmányú univerzális dielektrométer kiváltására szolgáló még ma is modernnek számító Hewlett Packard 4285A jelzésű precíziós LCR-mérő berendezés alkalmassá tétele hallgatói laboratóriumi gyakorlatokhoz. Ehhez megoldást kellett találni a készülékkel való mérés során a mérőcella termosztálására, valamint arra, hogy egy adott típusú mérést rövid idő alatt végre lehessen hajtani egy oldatsorozattal is.

Szintén a feladataim közé tartozott az összeállítandó mérőrendszerhez megfelelő vezérlő- és adatgyűjtő program írása. A mérőrendszerhez ezek után meg kellett keresni az optimális beállításokat, melyek mind a pontosság, mind az időigény tekintetében megfelelnek egy hallgatói mérésnek.

Nyilvánvaló, hogy az „új” mérőrendszer tesztelésére az a leghatékonyabb módszer, hogy a hallgatói laboratóriumi gyakorlaton ugyanazon minták jellemzőit a régi és az új berendezés segítségével is meghatározzuk. Ennek megfelelően fontos célkitűzés volt, hogy az új mérőrendszer alkalmazhatóságát a hallgatói laboratóriumi gyakorlatok keretében „élesben” is ellenőrizzük.

Jelen dolgozattal kapcsolatos egyik fontos követelmény volt az is, hogy a hallgatók az itt összefoglalt anyagot a gyakorlatra való felkészülésükhöz hatékonyan fel tudják használni.

Fénycsövek bekapcsolás utáni jelenségeinek modellezése

Bakk István V. évf. vegyészmérnök

BMGE Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Benkő Norbert fejlesztőmérnök, Dr. Nyulászi László egyetemi tanár

A long T5-ös fénycsövek gyártásának kezdetén több reklamáció is érkezett a következő jelenséggel kapcsolatban: a fénycsövek bekapcsolás után sötétek maradtak és csak több perc után érték el teljes fényerejüket. A technológiai változtatásokkal elért javítások arra utalnak, hogy a bekapcsolási hiszterézis-jelenséget a gyártás során a fénycsőben maradt szennyezők okozzák.

A jelenség pontosabb követésének érdekében készítettem egy mérőberendezést, amely a fénycső kiválasztott pontjain méri a fényerősség változását az időben. A mérési eredmények alapján a fényerősség a következőképp változik: a bekapcsolást követően folyamatosan csökken, néhány másodperc alatt minimumot ér el, majd nőni kezd a fényintenzitás, és 1-3 perc alatt éri el a végleges értéket. A folyamat a csővégeken gyorsabban megy végbe, és a fényintenzitás kisebb szélsőértékeket vesz fel a cső közepéhez viszonyítva. Ennek következtében nagy a fényintenzitás-különbség a cső hossza mentén, ami szemmel is jól látható. A jelenség feltételezett oka a következő: a kisülésben olyan reaktív specieszek keletkeznek, amelyek csökkentik a fényemisszióra képes higany mennyiségét, ezért a fényintenzitás kis időállandóval lecsökken, majd a hidegpontokból diffúzióval pótlódik a higany, amely a fényerősség növekedéséhez vezet, ez utóbbi folyamat azonban nagyobb időállandóval rendelkezik. A mérésekhez használt prototípus alapján a bekapcsolási jelenség vizsgálatához, minőség-ellenőrzésre alkalmas műszert készítettem, melyet jelenleg Vácott tesztelnek.

A reakciók felderítésére kvantumkémiai-számításokat végeztem, mely során vizsgáltam a higany alap-, és ion-állapotaival, valamint a gyártási technológia során bekerülő szennyezők és azok bomlástermékeivel (víz, szén-dioxid, oxigén, szén-monoxid, hidrogén-atom, OH-gyök...) adott reakciókat. Az eredmények szerint az alapállapotú higany csak a kisülés során keletkezett hidrogén-atommal, OH-gyökkel és higany-ionnal képez stabil reakciótermékeket, míg a szintén kisülésben keletkező higany(I)-ion a már említett higany-atommal, higany-dimerrel, oxigénnel, OH-gyökkel, hidrogén-atommal, szén-dioxiddal, és szén-monoxiddal is vegyületeket képez. Ezen vegyületek a kisülés megszűntével elbomlanak, tehát a jelenség újabb bekapcsolás esetén ismét előáll.

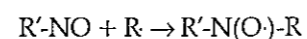
Az orto-pozitronium reakciója az N,N-dimetil-4-nitrozo-anilin spincsapdával

Boros Márton IV. évf. vegyész

ELTE Magkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Lévay Béla egyetemi tanár

A tercier nitrozo-alkánok és az aromás nitrozovegyületek különféle szabad gyökökkel reagálva stabil nitroxidgyökökké alakulhatnak:



A nitrozovegyületeknek és a stabil nitroxidoknak is fontos felhasználási területük az ESR-spektroszkópia. A nitroxidoknak orto-pozitroniummal (o-Ps) való reakcióját, annak hőmérséklet- és oldószerfüggését már korábban vizsgálták (Abb és társai, 1984). Ezzel kívántuk összehasonlítani a nitrozovegyületek hasonló reakcióját, valamint információt szerezni annak mechanizmusáról, valamint a körülményektől való függéséről.

Az N,N-dimetil-4-nitrozo-anilin (DMNA) spincsapda és az o-Ps mint legegyszerűbb szabad gyök reakcióját metanolban, vízben és elegyekben vizsgáltuk az 5–85 °C hőmérséklet-tartományban. A DMNA különböző koncentrációi mellett felvett élettartamspektrumok alapján mindegyik elegyösszetételnél meghatároztuk a reakció sebességi állandóját (k) valamint a pozitroniumképződés inhibíciós állandóját (σ). Meghatároztuk a reakció aktiválási energiáját és entrópiáját is a különböző oldószerekben.

Eredményeink azt mutatják, hogy az o-Ps és a DMNA reakciója sok szempontból különbözik a nitroxidokkal való reakciójától. Mindkettő diffúziókontrollált, de a nitroxidgyökök esetén a λ_3 -C függvény nem mindig volt lineáris, míg itt igen. Ennek oka az, hogy a párosítatlan elektronnal rendelkező nitroxidgyök spinkonverziós reakcióba lép a Ps-atommal, míg a nitrozovegyületek erre nem képesek. Itt a várt oxidációs reakciónak megfelelően a λ_3 -c függvény lineárisnak bizonyult mindegyik oldószerben, minden hőmérsékleten. A k reakciósebességi állandó, ahogy egy diffúziókontrollált reakciónál várható, a nagyobb viszkozitású elegyekben kisebb, de nem végig fordítottan arányos a viszkozitással. Ezt valószínűleg szterikus effektusok magyarázzák.

Az inhibíció hőmérsékletfüggő, σ értéke mindegyik összetételnél csökken T növelésével, 50 °C-on már alig van inhibíció.

Az aktiválási paraméterek az elegyösszetétel függvényében 20 mól-% metanoltartalomnál határozott maximumon mentek keresztül, ugyanott, ahol a metanol-víz rendszer viszkozitásának és a metanol öndiffúziójának aktiválási energiája is maximumot mutat.

A Fenton-reakció vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával

Szilágyi Petra Ágota IV. évf. vegyész

ELTE Magkémiai Tanszék

Témavezető: Homonnay Zoltán egyetemi tanár

A víztechnológiában potenciálisan felhasználható Fenton-reakcióban a Mössbauer-spektroszkópia segítségével igen jól mérhető vas kulcsszerepet játszik. Munkámban a vas kémiai állapotának a követését tűztem ki célul e csak részben feltárt reakció során.

E reakció a lúgos közegben Fe^{III} -EDTA komplexet tartalmazó vizes oldatban játszódik le H_2O_2 hozzáadásakor. Az oldat a H_2O_2 hatására intenzív lila színt vesz fel. A lila elszíneződést okozó specieszt napjainkig még nem tudták egyértelműen azonosítani. Jelenleg két feltevés található meg a szakirodalomban a reakció kimenetelére vonatkozólag; az egyik az, hogy a reakció során Fe^{VI} keletkezik ferrát(VI) formában, a másik egy $[FeEDTA(O_2)]^{3-}$ összetételű komplex keletkezését állítja. Mivel a Mössbauer-spektroszkópiával megbízható információ nyerhető a vas oxidációs állapotáról, ez a kérdés eldönthető. Ezért egyrészt tanulmányoztuk a Fenton-reakcióelegyet a mintaelőkészítés különböző fázisaiban, másrészt a K_2FeO_4 degradációját, mivel feltételeztük, hogy amennyiben Fe^{VI} a reakciótermék a „Fenton-elegy” spektrumában, ferrát(VI)-ot, vagy valamilyen degradációs termékét észlelhetjük. Méréseink során azt tapasztaltuk, hogy a lúgos Fe^{III} -EDTA oldatban Fe^{II} -specieszek is keletkeztek. E jelenségre magyarázat adhat az esetleges redukciós folyamatok nagy pH érzékenysége, illetve a Fe^{III} -EDTA komplex fotodegradációja.

A Mössbauer-spektrumból kiderült, hogy a rendszerben paramágneses, és valamilyen mágneses rendezettséggel bíró specieszek is vannak, ebből az egyes komplexek dimerizációjára (polimerizációjára) következtettünk.

A vizsgált H_2O_2 -dal kezelt oldat spektruma igen bonyolult volt, de azt biztosan megállapítottuk, hogy a reakcióelegy nem tartalmaz Fe^{VI} -ot. Feltételezésünk szerint a lila színt okozó vegyületek két különböző viszonylag nagy koordinációs számú, nagy elektrondonáló képességgel rendelkező ligandumot is tartalmazó Fe^{III} -komplexek.

Rávilágítottunk, hogy az effajta reakciók mechanizmusai, termékei mennyire felderíthetetlenek még, és további kísérletek szükségesek az észlelt specieszek teljes bizonyossággal történő azonosításához, különösen, ha az a cél, hogy a reakcióterméket környezetbarát víztisztítószerként alkalmazzák.

Konformációsán gátolt endomorfín analógok és radioaktív származékaik.

Szemenyei Erzsébet V. évf. vegyész

SZTE Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Tóth Géza. tudományos tanácsadó Dr. Novák Mihályné egyetemi docens

A mellékhatások nélküli, ideális fájdalomcsillapító megtalálására irányuló több évtizedes kutatások vezettek oda, hogy 1997-ben Zadina és munkatársai emberi és marha agykéregből két peptidet izoláltak, amelyek nagy affinitással és szelektivitással rendelkeznek a μ -opioid receptorhoz. A két peptid az Endomorfín-1 (Tyr-Pro-Trp-Phe-NH₂) és Endomorfín-2 (Tyr-Pro-Phe-Phe-NH₂).

Ha peptidszintézis során konformációs gátakat tartalmazó aminosavakat építünk a vizsgált peptidekbe, azok gyakran mutatnak megnövekedett receptor-szelektivitást. Ezek alapján, szilárd fázisú peptidszintézissel állítottunk elő konformációsán gátolt Dmt-endomorfín-2 tetrapeptidet, mely az első pozícióban tartalmaz Tyr helyett 2',6'-metil-Tyr-t (dmt) és Dmt-Pro-Phe-(2S, 3S) β Me-Phe-NH₂-t, amely az első és negyedik helyen tartalmaz konformációsán gátolt aminosavakat.

A Dmt-endomorfín-2 esetében radioaktív izotóppal jelzett származékot is előállítottunk. A radioaktív jelöléshez először jódozott Dmt-endomorfín-2-t állítottunk elő, a Dmt-endomorfín-2 jódozásával klóramin-T módszerrel. Ezt a prekursor peptidet Pd/BaSO₄ katalizátor jelenlétében tríciumgázzal dehalogéneztek. A nyers terméket HPLC kromatográfiával tisztítottuk, és így 3',5'-³H-Dmt-endomorfín-2-t és triciált monojód-Dmt-endomorfín-2-t kaptunk.

A tríciummal jelölt radioaktív származékokat receptorok vizsgálatában használhatjuk, mert szerkezeti és kémiai tulajdonságaikban gyakorlatilag megegyeznek a jelöletlen vegyületekkel, ugyanakkor a molekulánként beépített egy, jelen esetben két tríciumatom nagy moláris aktivitása lehetővé teszi, hogy kis mennyiségű peptid jól mérhetővé váljék.

Az uránium beépülése egyes boroszilikát üvegekbe

Fábián Margit magiszteri hallgató

BBTE Kolozsvár, Kémia Kar, Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Veress Erzsébet egyetemi docens

A dolgozatban nukleáris hulladék tárolására készített, nagy alkálifémoxid tartalmú boroszilikát üvegek egyes fizikai és kémiai tulajdonságainak változását vizsgáljuk az üveg összetételének függvényében.

Munkánk során előállítottunk 5 különböző összetételű üveget, és ezek 30% urán(VI) oxidot tartalmazó módosulatát. Az előállított üvegeknek olyan tulajdonságait vizsgáltuk, amelyek befolyásolhatják szerkezeti stabilitásukat és a környezeti tényezőkkel szembeni ellenállóképességüket. Ennek érdekében:

Röntgendiffrakcióval és IR-spektroszkópiával tanulmányoztuk az üveg homogenitását, lokális szerkezetét, kristályosodási hajlamát, a mikrokristályos fázisok megjelenését és természetét

Termikus analízis segítségével követtük az üvegek magas hőmérséleten mutatott viselkedését, meghatároztuk az átalakulási hőmérsékleteket és a lágyulási pontot. (a hő hatására végbemenő szerkezeti átrendeződéseknek nagy a jelentősége, hiszen a nukleáris bomlást az üvegben hőfelszabadulással járó folyamatok kísérik, az ennek következtében felmelegedett anyagban pedig például, kristályosodás kezdődhet)

Pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel vizsgáltuk a minta törésfelületét (a módszer a minta összetételének homogénységéről, az esetleg jelentkező fázisokról, az uránoxid beépülését kísérő morfológiai változásokról szolgáltat mechanikai illetve szerkezeti szempontból jelentős információt).

A sugárdózis elkerüléséből eredő haszon és averzió meghatározása lakosság körében

Katona Tünde okl. környezetmérnök

Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszék

Témavezető: Dr. Kanyár Béla egyetemi tanár

A sugárvédelem alapelvei közé tartozik az optimalás, a sugárzások alkalmazásából származó előnyök kihasználása mellett a sugárterhelések lehető legalacsonyabb szinten tartása, az adott társadalmi és gazdasági viszonyok között. A feladat rendszerint költség-haszon elemzésre vezethető vissza, amikor figyelembe kell venni az egészségkárosodás kockázatát, illetve a kockázat csökkentéséhez szükséges intézkedések költségeit.

A dóziscsökkentő beavatkozásból, pontosabban az elkerülhető dózistól eredő haszon (költség-csökkenés) paramétereit az

$$\alpha(d) = \alpha_0 \cdot (d/d_0)^a$$

kifejezés felhasználásával becsültük, ahol d az egyéni dózis [mSv]; d_0 az egyéni referencia dózis: 0,1 mSv effektív dózis körüli érték; α_0 az egységnyi kollektív dózis elkerüléséből származó haszon [Ft·személy⁻¹Sv⁻¹] a referencia dózisonál ($d = d_0$ esetén); és „ a ” az averziós tényező [-], mely a nagy egyéni dózisoktól való idegenkedést fejezi ki.

Ezen összefüggés és egy fizetési hajlandóságra vonatkozó (willingness to pay, WTP) lakossági kérdőív felhasználásával becsültük az α_0 és az a averziós tényező értékét. Az általunk alkalmazott kérdőív eredetileg a franciaországi Sugárvédelmi Kutató Központban (CEPN) készült munkahelyi helyzetre, ezt alakítottuk át úgy, hogy a lakosság körében végezhesük el a felmérést.

Eddigi, 118 egyén közreműködésével készült felmérési eredményünk szerint:

$$\alpha_0 = 2,70 \text{ (0,68-60) MFt.személy}^{-1}\text{Sv}^{-1} \text{ és } a = 2,51 \pm 0,39.$$

A kapott α_0 értéke 5-6-szor kisebb a fejlett országokban (pl. USA, Franciaország) néhány évvel ezelőtti becslést értéknél, ami érthető a GDP és más gazdasági jellemzők közötti eltérés miatt. Az averziós tényező azonban nálunk nagyobbak adódott, valószínűleg az utóbbi évek, évtizedek sugárvédelmi nehézségei, az idegenkedés növekedése következtében.

Atomerőműi gőzfejlesztők korróziós térképének készítése

Kósa Norber V. évf. vegyészmérnök

Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszék

Témavezető: Dr. Varga Kálmán egyetemi tanár

A Paksi Atomerőmű élettartalmának meghosszabbítása, valamint az esetleges teljesítmény növelése szempontjából egyértelműen látszik, hogy a gőzfejlesztők jelentik az egyik meghatározó korlátot. Mivel a VVER 440/213 típusú reaktorblokk tervezésénél a gőzfejlesztők cseréjével nem számoltak, egy gőzfejlesztő meghibásodása vagy cseréje is jelentős termelés kiesést, illetve jelenleg felbecsülhetetlen építési és beruházási költséget jelentene. A Paksi Atomerőmű primer- és szekunder köri vízüzemét értékelve, illetve a kémiai dekontaminálások korróziós hatásait elemezve már több éve megfogalmazódott egy olyan „korróziós-térkép” készítésének az igény, amely magában foglalja a gőzfejlesztők ausztenites acél hőátadó csöveinek korróziós és radioaktív kontaminációs állapotfelmérését. A 2000–2002 időszakban a Paksi Atomerőmű Rt. több szerződést kötött a Veszprémi Egyetem Radiokémiai Tanszékével tematikus korróziós és radioaktív kontamináció vizsgálatokra különböző gőzfejlesztőkből származó hőátadó ausztenites acélcsőmintákon.

A projekt keretében ezévből lehetőség kínálkozott öt újabb gőzfejlesztőből származó csőminta korróziós állapotának tematikus vizsgálatára, s a kutatásokba én is bekapcsolódtam.

A feladatom 5 db ausztenites korrózióálló acélcsőminta korróziós sajátságainak (passzív állapot és morfológia, védő-oxidréteg vastagsága és kémiai összetétele) tanulmányozása és elemzése volt. Az acélcsőminták felületének passzív állapotát potenciosztatikus polarizációs módszerrel vizsgáltam. A minták – primerköri hőhordozóval érintkező – belső felületén kialakult oxidréteg morfológiáját és kémiai összetételét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), illetve elektrongerjesztésű energia-diszperzív röntgenanalitikai (EDX) módszerek eredményeit felhasználva tanulmányoztam.

Enzimek rögzítése szilikában szol-gél módszerrel

Dudás Zoltán, V. évf. vegyész

Temesvári Nyugati Tudományegyetem Kémia-Biológia-Földrajz Kar Kémia Tanszék.

Témavezető: Dr. Preda Gabriella egyetemi adjunktus

Az interdiszciplináris terület, amely összeköti az anyagismeretet a biológiával, az egyik legkeresettebb kutatási területté fejlődött [1, 2]. Az utóbbévben történt fejlődés a szol-gél technológiában egyedi előnyöket jelentett az optikai szenzorok, katalitikus hordozók és polimerek szintézisében. Kerámiák és különböző formájú (monolit, film, por, szál) üvegek gyártása vonzóvá tette ezen anyagok felhasználását a biokatalitikus szintézisekben, biotechnológiákban, az orvostudományban és környezetvédelemben. A szol-gél technológia egy új módszer amely lehetővé teszi a szilikát üvegek szintézisét szobahőmérsékleten [3]. E technológia napjainkban való kibővítése bebizonyította, hogy a biológiai aktivitás bevihető és fenntartható szilika gélekben [4-5]. Szilika üvegekben rögzítve lettek: metalloproteinek, enzimek, antitestek és egész sejtek is.

A dolgozat enzimek (proteázok és amilázok) szol-gél technológia révén történt rögzítésének eredményeit tartalmazza. A kutatás célja stabil és aktív biokatalizátorok egyszerű és hatásos módszerekkel való előállítás. Tanulmányoztuk az ultrahang, az enzim mennyiség, a víz/tetraetoxiszilán (TEOS) arány és aditívok hatásait a rögzítés hatékonyságára. A szol-gél technológiát összehasonlítottuk adszorpció és entrapálás/lerakódás módszerekkel. Az előállított enzim-üveg kompozitok biotechnológiákban és vizes vagy/és szerves közeges bioátalakításokban katalizátorként lesznek felhasználva.

Irodalom

- [1] Avnir, D.; Braun S.; Lev, O.; Ottolenghi, M. (1994) *Chem. Mater*6, 1650-1614.
- [2] Livage, J.; Coradin, T.; Roux, C.C. (2001) *J. Phys. Condens. Matter*, 13, R673-R691.
- [3] Brinker, J.; Scherer, G.W. (1990) *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel- Processing*, Academic Press, Boston.
- [4] Reetz, M.T., Zonta, A., Simpelkamp, J. (1996) *Biotechnol. Bioeng*, 49, 527-534.
- [5] Reetz, M.T.; Wenkel, R.; Avnir, D. (2000) *Synthesis*, 6, 781-783.

Molekulatömeg-eloszlás számítása és tervezése élő polimerizációs reakciónál

Farkas Eszter V. évf. vegyészmérnök

BMGE Kémiai Informatika Tanszék

Témavezető: Dr. Meszéna Zsolt egyetemi docens

A műanyagok fizikai és kémiai tulajdonságát döntően az szabja meg, hogy milyen molekulatömegű láncok építik fel, és ezek a láncok egymáshoz viszonyítva milyen mennyiségben vannak jelen. Ezért fontosak a molekulatömeg-eloszlás meghatározására irányuló számítások.

A molekulatömeg-eloszlás számítására számos módszer ismert, dolgozatomban a monodiszperz láncnövekedés módszerére épülő számításokat végeztem.

Munkám során először azt vizsgáltam, hogy a tervezési algoritmussal kapott betáplálási iniciátorprofil milyen hatékonysággal képes reprodukálni a tervezett pillanatnyi molekulatömeg-eloszlást, és az ebből származtatható pillanatnyi GPC diagramot. A Predici szoftver segítségével ebből az iniciátorprofilból meghatároztam egy számított molekulatömeg eloszlást és GPC-t. A Predici nem használja fel az általunk alkalmazott egyszerűsítő feltételt, így a pontos eloszlást adja meg. Összehasonlítva a tervezett GPC-t, a számított GPC-vel rendkívül jó egyezést tapasztaltam. Erre vonatkozóan a dolgozatban kettő kidolgozott számítási példát ismertetek.

Munkám második részében a monodiszperz láncnövekedés módszerrel tetszőleges iniciátorprofilból kiindulva határoztam meg a folyamatos kevert tartályreaktorban zajló, élő polimerizációs reakció időben átlagolt molekulatömeg-eloszlását leíró GPC diagramot. A kapott eredményeket összehasonlítottam egy olyan módszer számítási eredményeivel, amely nem tartalmazza a monodiszperz láncnövekedés egyszerűsítő feltételét.

Új módszer csillag és hiperelágazásos poliizobutilén szintézisére

Kali Gergely IV. évf. vegyész

ELTE Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Iván Béla egyetemi magántanár

Különleges szerkezetük és tulajdonságaik következtében a hiperelágazásos és csillag polimerek kutatását világszerte nagy figyelem kíséri. Mindkét típusú polimer esetén nagyszámú elágazás található, és ez azt eredményezi, hogy ezek viszkozitása molekulatömegükhöz képest igen kicsi. Továbbá a láncok végén funkciócsoportok helyezkedhetnek el. Mindez számos speciális felhasználási lehetőséget kínál.

A csillag polimerek előállítására eddig csupán kétféle lehetőség adódott: a „core-first” valamint „arm-first” módszerek. Monofunkciós iniciátorral az előbbi esettel megegyező módon, AB blokk-kopolimert szintetizálva próbáltunk meg csillag poliizobutilént előállítani. Itt is kihasználtuk a rövid polisztirol szegmens önojtásos reakcióra való hajlamát. Az így nyert anyagok analízise GPC-vel és ¹H-NMR-rel igazolta a csillag alakú poliizobutilén képződését, amelyben a csillag magját az összekapcsolódott igen rövid polisztirol blokkok alkotják.

A hiperelágazásos polimerek előállítására négyféle módszer ismert: AB_x (x≥2) típusú molekulák polikondenzációja, inimerak polimerizációja, szekvenciális ojtásos polimerizáció és az önojtásos polimerizáció. Munkánk során bifunkciós iniciátorral olyan poli(sztírol-*b*-izobotilén-*b*-sztírol) ABA típusú blokk-kopolimert szintetizáltunk kvázielő karbokationos polimerizációval, amely csak néhány sztírol monomeregységet tartalmaz. A monomer elfogyását követően nem állítottuk le a reakciót, hanem a polisztirol önojtásos Friedel-Crafts reakcióját kihasználva kíséreltünk meg hiperelágazásos poliizobutilént előállítani. Az ¹H-NMR és a gélpermeációs kromatográfia (GPC) analízis azt igazolta, hogy ez a reakció a sztírol adagolását követően kb. 30 perc alatt lezajlik, és nagy molekulatömegű hiperelágazásos poliizobutilén képződik.

Mindkét eljárás esetén kvázielő karbokationos polimerizációs körülményeket alkalmaztunk. A termék előállítására a lehetőséget az nyújtotta, hogy a sztírol polimerizációjában képződő karbénium ion nem csak láncnövekedésre képes, hanem a lánc polisztirol szegmenseinek fenil csoportjával Friedel-Crafts alkilezésben is részt vehet. Ez pedig láncelágazásokat eredményez, ami ABA blokk-kopolimer esetén hiperelágazásos, míg AB blokk-kopolimer esetén csillag polimer képződéséhez vezet. Tudomásunk szerint ilyen eljárás még nincs leírva a szakirodalomban sem hiperelágazásos, sem csillag polimer szintézisére, vagyis elsőként sikerült ezzel a módszerrel ezen típusú polimereket előállítani.

Új típusú fluoreszcens látványkozmetikumok formálása

Majzik Andrea V. évf. vegyész

SZTE Kolloidkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Tombác Etelka egyetemi docens

A FLORIN Rt. a Szegedi Tudományegyetem négy tanszékének részvételével alkalmazott kutatás-fejlesztési projektet indított el 2 éve. A Kolloidkémiai tanszéken folyó kozmetikai kutatásokba kapcsolódtam. A projekt egyik része a látványkozmetikumok körében új hatást keltő, lágú UV fényben élénk színekben világító, elsősorban a haj és a köröm alkalmi dekorálására való, nappali fényben is esztétikus termékek kifejlesztése. Munkám során fluoreszcens festékeket tartalmazó hajszelé, hajlakk és körömlakk formálással foglalkoztam. Feladatom volt, hogy a FLORIN Rt. kozmetikai alapkompozíciói és a projekt keretében az UNICHEM Kft. próbagyártásából származó fluoreszcens pigment felhasználásával mintákat készítek és vizsgáljam tulajdonságaik függését a pigmentkoncentrációtól.

Az új típusú látványkozmetikumok fluoreszcens pigmentként rodamin molekula különféle származékait tartalmazzák. Az irodalomból jól ismert a fluoreszcencia emisszió érzékenye a molekuláris környezetre. Így a közel azonos látható és fluoreszcens színű (hangolt abszorpció és fluoreszcencia emisszió) festékkompozíciók kémiaiag igen eltérő mátrixokba (pl. hidrogél a hajrögzítő zseléknél, alkoholos elegy a hajlakkoknál) való bevitele problémás, ami a festék molekulák üvegszerű polimer mátrixba történő rögzítésével előzhető meg. Ezzel egyúttal a különböző színű kompozíciók formálása is egységessé válik. A próbagyártásban piros festéket rögzítettek melamin-gyantába. A gyanta őrlésével állították elő a megfelelő szemcseméretű pigmentet. Az őrlés és a szemcseméret analízis körülményeit közösen dolgoztuk ki. A piros pigmenteket 5-10% koncentrációba vittem be a hajszelé, a hajlakk és a körömlakk alapba. A minták homogenizálását bedörzsöléssel vagy ultrahangos kezeléssel oldottam meg. A hidrogélek folyási, a lakk szuszpenziók ülepedési tulajdonságait vizsgáltam. A pigment kissé elfolyósítja géleket, a hajlakk közegéből pedig kiülepszik. Az ülepedés gátolható organofil bentonit hozzáadással. A körömlakk alapban a pigment oldódott, ami a fluoreszcencia majdnem teljes kioltásához vezetett. A mintákból üveglemezre réteget készítettem, a hajszelét teszt-hajtincsekre is felvittem, majd vizuálisan nappali és UV fényben vizsgáltam.

A körömlakk fluoreszcens színének intenzívebbé tételére, valamint a tárolási stabilitásra vonatkozó kutatások még folynak. A látványkozmetikai fejlesztés keretében a termékek további színekben (pl. kék, zöld, sárga) kerülnek kidolgozásra.

Stabilizátorok hatékonyságának összehasonlítása metallocén polietilénben

Maloschik Erik V. évf. vegyész mérnök

BMGE Műanyag- és Gumiipari Tanszék

Témavezető: Dr. Földes Enikő tudományos főmunkatárs

A metallocén katalizátorral történő polimerizáció a poliolefinnek előállításának legújabb fejlesztési eredménye. Bár az új technológiával előállított termékek egyre szélesebb körben kerülnek alkalmazásra, számos megoldatlan kérdés vár megválaszolásra. Egyik legfontosabb feladat a termékek optimális stabilizálása. Munkánk során két különböző foszfortartalmú antioxidánsot tartalmazó stabilizátor-rendszer hatékonyságát tanulmányoztuk metallocén katalizátorral polimerizált polietilénben (PE). Vizsgáltuk a polimer kémiai, fizikai és reológiai tulajdonságainak változását feldolgozás hatására, és összefüggésbe hoztuk a foszfortartalmú stabilizátorok kémiai átalakulásával.

A vizsgált metallocén PE-ben csak kis koncentrációban vannak jelen telítetlen csoportok, melyek a polimer gyenge helyei a stabilitás szempontjából. A kísérletek bizonyították, hogy ennek a polimernek a feldolgozási stabilizálásához lényegesen kisebb mennyiségű antioxidánsra van szükség, mint a Phillips technológiával gyártott PE-hez, ahol egy nagyságrenddel nagyobb a telítetlen csoportok koncentrációja.

Mennyiségi összefüggést állapítottunk meg a foszfor stabilizátorok oxidációjának mértéke és a PE különböző tulajdonságainak változása között. Feldolgozás során a polimerben láncördelődési és láncnövekedési folyamatok játszódnak le egyidejűleg. Megállapítottuk, hogy bár többszöri feldolgozás során a láncnövekedési folyamatok dominálnak, a növekedési és tördelődési reakciók aránya erősen függ az alkalmazott foszfortartalmú antioxidáns típusától. A foszfonit típusú antioxidáns jobban megakadályozza a makrogyökök kombinációját, mint a foszfit molekulák. Foszfonit jelenlétében jobban nő a kisebb molekulatömegű frakció aránya, ezért kedvezőbben befolyásolja a polimer reológiai jellemzőit, mint a foszfit antioxidáns.

Égégátló adalékkomponensek előállítása és vizsgálata

Marosfői Béla Botond V. évf. vegyész mérnök

BMGE Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Marosi György egyetemi docens, Dr. Anna Péter kutatómérnök

Az egyre erősödő környezetvédelmi és biztonságtechnikai követelmények miatt a műanyagok tulajdonságait folyamatosan javítani kell. A műanyagok éghetőségének csökkentését polimerizáció során megfelelő komonomerek beépítésével vagy a polimerizációt követően égégátló adalékokkal lehet biztosítani. Tűz esetén nemcsak a közvetlen égés jelenti a veszélyt, hanem a műanyagok égése során felszabaduló mérgező gázok is.

Munkám során a műanyagok éghetőségét olyan adalékrendszerekkel kívántam csökkenteni, amelyekből egészségre ártalmas gázok az égés során nem fejlődnek. E célból egy felhabosodó égégátló adalékrendszert vizsgáltam, amelyben a szenesedést egy foszfortartalmú vegyülettel, ammónium-polifoszfáttal biztosítottam, felhabosodó komponensként melamin, szenesedő komponensként pedig az általam előállított vegyületeket használtam. Az égést gátló kocszos védőréteg kialakulása a műanyag felületén a foszforvegyület és a szenesedő komponens (pl. poliol) dehidratációs reakciójára épül. Munkám célja időzített reaktivitású komponensek előállítása, azaz annak biztosítása, hogy a polifoszfát és a poliol közötti reakció ne a polimer feldolgozásának hőmérsékletén, hanem a műanyag termék gyulladásakor induljon meg. Ehhez a poliol típusú szenesedő komponens reaktivitását kellett csökkenteni. A hidroxil csoportok reaktivitását sóképzéssel, foszforilezéssel, szililezéssel, polimerláncba történő beépítéssel és ezek kombinációjával kívántam csökkenteni. A módosítások hatását termikus analízissel, éghetőségi, Raman mikroszkópos és konduktometriás vizsgálatokkal követtem nyomon.

Munkám eredményeként sóképzéssel kielégítő, foszforilezéssel valamint szililezéssel kiváló hidrotermikus stabilitású és égégátló hatású adalékrendszert sikerült előállítani.

A propilén-karbonát gyűrűfelnylásos polimerizációja

Matolcsi Ildikó V. évf. vegyész

DE Alkalmazott Kémiai Tanszék

Témavezető: Török János egyetemi tanársegéd

Propilén-oxid polimerizációjával értékes poliéterek állíthatók elő, amelyeket felhasználhatnak telített és tel

tetlen poliészterek, alkid gyanták és elasztomer poliuretánok szintéziséhez.

A propilén-oxid oligomerek az epoxigyanták egyik alkotóeleme. Az iparban a propilén-oxid oligomereket Biszfenol-A [2,2-di(*p*-hidroxifenil)propán] iniciátor alkalmazásával gyártják. Az oligomerek láncvégein azonos funkciós csoportok találhatóak. A propilén-oxid mérgező, fokozottan tűz- és robbanásveszélyes gáz. A propilén-oxid polimerizációjának technológiája ezért veszélyes, hiszen nagy nyomáson és hőmérsékleten kell azt végrehajtani. A propilén-oxid kiváltására lehetőséget kínál a propilén-karbonát, mely könnyen kezelhető folyadék.

Munkánk során a Biszfenol-A monofunkciós analógjával, a *p*-*tert*-butil-fenollal dolgoztunk és ezt cseréltük különböző polaritású, para helyzetben szubsztitált fenolszármazékokra (*p*-krezol, fenol, *p*-klór-fenol).

Az így előállított oligomerek heterotelekelikusak, azaz eltérő fej- és lábcsoporthoz tartalmazznak (hidroxil és fenilszármazék), melyek más és más kémiai reakciókba vihetők.

A propilén-karbonátot fenol/bázis iniciátor rendszer jelenlétében polimerizáltuk. A reakció során a ciklikus karbonátok gyűrűje felnyílt és CO₂ kilépés mellett kaódott a fenolát/alkoholát rendszerhez.

Változtattuk a kísérleti paramétereket (reakcióidő, monomer:iniciátor arány, hőmérséklet, polimerizációs eljárások) és vizsgáltuk ezen paraméterek reakcióra valamint a termékre gyakorolt hatását. Tömbpolimerizációt és oldószeres polimerizációt alkalmaztunk.

A termékek szerkezetét és összetételét MALDI-TOF MS, NMR spektroszkópiával és HPLC segítségével határoztuk meg. A HPLC kromatográfián UV detektort és off-line tömegspektrometriát alkalmaztunk.

A polimerizáció során öt különböző oligomer sorozatot sikerült azonosítanunk.

A montmorillonit felületi töltés heterogenitásának meghatározása

Nyilas Tünde IV. évf. vegyész

SZTE Kolloidkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Tombác Etelka egyetemi docens

A montmorillonit a rétegrácsos agyagásványok 2:1 típusú rétegszilikátjainak szmektit csoportjába tartozó ásvány. Jellemzője a két SiO₄ tetraéder (T) réteg közé beépült AlO₄(OH)₂ oktaéderes (O) réteg, a TOT kristályszerkezet. A montmorillonit lamellák lapjain állandó negatív töltések vannak a rács Si- és Al-ionjainak izomorf, nem-stöchiometrikus helyettesítése miatt, az éleken lévő törtkötéseken pH-függő változó töltések alakulnak ki. A vizes montmorillonit szuszpenziók viselkedését a lamellák töltésheterogenitása határozza meg.

Munkámban nátrium-montmorillonit (Swy-2) felületi töltéseit határoztam meg különböző módszerekkel. Potenciometriás sav-bázis titrálással az állandó és pH-függő töltésmennyiséget, az állandó negatív töltések mennyiségét, a montmorillonit kationcsere-kapacitását (CEC) pedig ammónia- és tenzid-szelektív elektródok alkalmazásával határoztam meg. A CEC értékeket összehasonlítottam a hagyományos Mehlich-módszerrel nyert adatokkal. Az eredmények alapján összehasonlítottam a független úton kapott eredményeket, megvizsgáltam a módszerek megbízhatóságát, a mérési körülmények, főleg a pH eltérésének figyelembevételével.

A Mehlich-módszerrel meghatározott kationcsere-kapacitások átlaga nagyobb az ammóniaszelektív-elektóddal mért értékeknél. Az utóbbi eredmények jó egyezést mutatnak az irodalmi értékekkel. Kidolgoztam egy új módszert, a tenzidszelektív elektróddal való mérést, a felületi töltés mennyiség meghatározására. Potenciometriás sav-bázis titrálás adatait a független módszerekkel meghatározott állandó negatív és a változó töltések NaCl koncentráció-függő határfelületi egyensúlyait figyelembevevő felületi komplexálási modellel értékeltem ki.

Kémiailag módosított faminták felületének jellemzése

Oszlanczi Ágnes V. évf. biomérnök

Somfai Barbara V. évf. vegyészmérnök

BMGE Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Mohammedné Dr. Ziegler Ildikó tudományos munkatárs, Dr. Hórvölgyi Zoltán egyetemi docens,

Dr. Pászli István egyetemi docens

Hat európai {kocsányos tölgy (*Quercus robur* L.), juhar (*Acer platanoides* L.), mogyoró (*Corylus avellana* L.), magas kóris (*Fraxinus excelsior* L.), égerfa (*Alnus glutinosa* L. Gaertn.) és erdei fenyő (*Pinus sylvestris* L.)} és hat trópusi {guayavá (*Psidium guajava*), mandula (*Terminalia catappa*), indiai tölgy (vagy tükfát, *Factona grandis*), szegfűszeg (*Eugenia aromatica*), mangó (*Mangifera indica*) és olvasószemfa (vagy miatyánkserjét, *Azadirachta indica*) faminta nedvesedési tulajdonságait vizsgáltuk.

Mivel minden mikroorganizmus növekedésének alapvető feltétele a víz, ezért a fán alkalmazott különböző felületi kezelésekkal megnövelt hidrofobitással a gombák szaporodása gátolható. Ugyanis a kezelés hatására az adszorbeált víz mennyisége csökken és a mikrobák is kevésbé képesek a fán megkötődni.

A faminták hidrofóbizálására klór-trimetilszilán, oktadecil-triklór-szilán és N,N-dimetil-trimetil-szilil-karbamát kloroformos oldatát használtuk.

Megállapítottuk, hogy a három szililezőszer közül a hosszú szénláncot és több reaktív csoportot tartalmazó oktadecil-triklór-szilán a leghatékonyabb. Az egy szubsztituálható csoportot tartalmazó reagensek használatakor a kezeléssel egyidőben a hidrofób komponensek kioldódása is lejátszódik, ami általában túlkompenzálja a szililezés hidrofóbizáló hatását.

Továbbá elemeztük az irodalomban jelenleg elfogadott Lifshitz-van der Waals – sav-bázis modell rendszereinkre történő alkalmazhatóságát, amelyet felületi szabadenergia meghatározására dolgoztak ki. Annak ellenére, hogy a fa porózus (ezért fellép a szívóhatás), a felületi érdesség nem elhanyagolható, a cseppek erősebben nedvesítenek a fasejtek orientációjának irányában és a felület kémiailag heterogén, ez a model a gyakorlati tapasztalatok szerint mérnöki/technológiai problémák megoldásában hasznos. Ugyanakkor szisztematikus hibák jelentek meg, amikor erősen hidrofobizált fafelületekre alkalmaztuk ezt a megközelítést.

A kölcsönhatás módosítása polipropilén-rétegszilikát nanokompozitokban

Pukánszky Béla ifj. V. évf. vegyészmérnök

BMGE Műanyag és Gumiipari Tanszék

Témavezető: Százdi László Tamás doktorandusz, Dr. Pukánszky Béla egyetemi tanár

Szemben a hagyományos töltőanyagokkal, a nanokompozitokban jelentős erősítő hatás érhető el már kis töltőanyag tartalomnál [1-3]. A nagyobb merevség mellett nő a hőaktartósságuk, lángállóságuk valamint gázzáró képességük is. A szilárdság javulása a rétegszilikátokat tartalmazó nanokompozitokban gyakran elmarad a várakozásoktól. Újabban úgy próbálják javítani az adhéziót a felületkezelt szilikát és a polimer mátrix között, hogy módosított oligomert kevernek a polipropilénhez [3-6]. A maleinsav-anhidriddel ojtott oligomer (MAPP) képes a rétegszilikát (MMT) felületéhez kapcsolódni, ugyanakkor apoláris részével bediffundálni a mátrix polimer láncai közé. A MMT/MAPP/PP rendszerekkel viszonylag sokan foglalkoznak az irodalomban, de még mindig nem tisztázott az MAPP pontos szerepe [5,6]. A maleinsav-anhidrid csoport nem tud kölcsönhatásba lépni a szilikát felületével, mivel a töltőanyag felülete már szerves kationokkal – általában kvaterner ammónium ionokkal – fedett. Másrészt, ha a módosított polimer mégis képes megkötődni a szilikát felületén, felmerül a kérdés, hogy mi történik a felületkezelt szerrel.

Kutatásunk célja elfogadható választ találni ezekre a kérdésekre. Modell kísérleteket végeztünk módosított PP, valamint különböző felületkezelt szereket, illetve OMMT-t tartalmazó rendszerekben. A reakciókat DSC vizsgálatokkal és FTIR spektroszkópiával követtük. MAPP/OMMT kompozitokat készítettünk, hogy megvizsgáljuk a mechanikai tulajdonságokat. Vizsgálataink szerint a maleinsav-anhidriddel módosított PP reakcióba lép az amin felületkezelt szerrel, és imid keletkezik. További kutatások szükségesek, hogy meghatározzuk a pontos kapcsolódási mechanizmust a módosított polimer és a töltőanyag között.

1. Giannelis, E., P., Adv. Mater. 8, 29 (1996)

2. Nam, P., H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N., Usuki, A., Polymer, 42, 9633 (2001)

3. Alexandre, M., Dubois, P., Mat. Sci. Eng. R. Rep. 28, 1 (2000)

4. Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mülhaupt R., Macromol. Mater. Eng. 275, 8 (2000)

5. Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A., Macromolecules 30, 6333 (1997)

6. Reihert, P., Hoffmann, B., Bock, T., Thomann, R., Mülhaupt R., Friedrich, C., Macromol. Rapid Commun. 22, 519 (2001)

Vizes kaolin szuszpenziók stabilitásának és reológiai tulajdonságainak vizsgálata

S. Nagy Éva V. évf. biomérnök

BMGE Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Hórvölgyi Zoltán egyetemi docens

Az agyag szuszpenziók reológiai viselkedésének befolyásolása az ipar számos területén elengedhetetlen, például a kerámia készítésnél, mélyfúró folyadékok alkalmazásakor, papírgyártásban... stb.

A reológiai viselkedés tanulmányozásának alkalmas kiegészítő módszere az egyensúlyi üledéktérfogatok vizsgálata, mely híg rendszerekben érzékenyen jelzi a részecskék adhéziójában bekövetkező változásokat.

Munkám célja kaolinból készült vizes szuszpenziók reológiai viselkedésének befolyásolása elektrolit és polielektrolit adalékok alkalmazásával, továbbá feltárni a komponensek szuszpenzióba történő beadagolási sorrendjének reológiai viselkedést meghatározó szerepét.

Munkám során sikerült a szuszpenzió stabilitásának szabályozásával a reológiai tulajdonságokat kedvező irányban befolyásolni kis és közepes viszkozitású NaCMC, valamint NaCl adalékok felhasználásával. Megmutattam, hogy meghatározó szerepe van az adalék koncentrációk és kombinációk megválasztásának, valamint az adalékok szuszpenzióba történő beadagolási sorrendjének. Munkám során igazoltam, hogy az adalékok megfelelő adagolásával befolyásolható a folyáshatár, elérhető a szuszpenzió alacsony viszkozitása magas szárazanyag tartalom mellett, aminek például nagy jelentősége van a papírbevonásban. Továbbá meghatározott tömegarányban, megfelelő sorrendben bekeverve a polielektrolitokat nagyfokú tixotrópia érhető el, amely biztosíthatja a szuszpenzió szételegyedés nélküli tárolását, és előnyös lehet hibamentes bevonatok előállításánál.

Kimutattam, hogy a szuszpenzió stabilitásának, illetve reológiai tulajdonságainak befolyásolásában nagy szerepe van az alkalmazott polimerek kvázi irreverzibilis adszorpciójának, valamint a polimer keverékek felhasználásakor fellépő „site-blocking” mechanizmusú hídképző aggregációknak.

Mag-héj kolloid rendszerek előállítása emulziós polimerizációval

Szalóki Melinda IV. évf. vegyész

DE Kolloid-és Környeztkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Borbély János egyetemi docens

A mag-héj polimer alapú kolloid rendszerek a különböző tulajdonságok kombinációja révén számos területen nyernek alkalmazást. Filmképző anyagként igen előnyösen alkalmazhatók, melynek során a mag biztosítja az előnyös mechanikai (pl.: keménység, karcállóság) tulajdonságokat. Ugyanakkor a héj olyan monomerekből épül fel, melyek lehetővé teszik a koherens film kialakulását. Speciális alkalmazási terület a fogászati alkalmazás, ahol ragasztó- illetve tömőanyagként polimer rendszereket használnak. Jelen kutatási téma azt a célt tűzi ki, hogy olyan mag-héj kolloid rendszereket fejlesszünk ki fenti alkalmazásra, ahol a héj rész hordozza a kiemelkedő statikus mechanikai tulajdonságokat (keménység). Ugyanakkor a mag alkalmas legyen a dinamikus igénybevétel hatásainak kiküszöbölésére. Így egy kemény-rideg és lágy-flexibilis rendszert ötvözhetünk egy kolloid rendszerben. Mind a mag mind a héj szerkezet előállítása mono- és di- illetve trivinil monomerek gyökös polimerizációjával történik. Szükségesnek láttuk a mag és a héj polimerek külön-külön való szintézisét. A mag polimereknél vizsgáltuk a kettős kötések jelenlétét, a konverzió reakcióidő függését, valamint azt, hogy a monomerek mólarányának változása hogyan befolyásolja a keletkező polimer tulajdonságait. A héj polimereknél is elvégeztük ezeket a vizsgálatokat. Az elvégzett kísérletekből feltételezéseink szerint sikerült olyan ojtásos polimereket szintetizálni, melyben a mag trimetilolpropán-trimetakrilát, sztirol tartalmú, a maghoz oldalláncként, ojtásként kapcsolódó lánc butil-akrilát homopolimer. A kapott kopolimer magja kemény a héj pedig rugalmas. A polimerek molekulatömegét géelpermeációs kromatográfiával (GPC), méretét transzmissziós elektromikroszkóppal (TEM) határoztuk meg. A GPC méréseknél a polimerek tetrahydrofurános oldatát vizsgáltuk, a TEM felvételeknél a polimer részecskék szolvát (toluolos oldat) burkát elpárologtattuk. Az általunk előállított polimerek térhálós rendszerek, a GPC méréseknél felhasznált standard oldatok polisztirol homopolimerek. A méréseket molekulatömeg meghatározására nem használhatjuk, mert a hidrodinamikai térfogat, méret nem feltétlenül arányos a molekulatömeggel. Oldatban a lineáris polimerek jobban ki tudnak gombolyodni, nagyobb hidrodinamikai átmérővel rendelkeznek, mint a térhálós polimerek esetében. Továbbiakban szeretnénk olyan kopolimer rendszereket előállítani, melyekben a mag rugalmas a héj pedig kemény, mechanikai hatásoknak ellenálló.

DPPE (dipalmitoil-foszfátidil-etanolamin)/víz alapú liposzómák előállítása és szerkezetének tanulmányozása

Urbán Edit V. évf. biomérnök

BMGE Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Bóta Attila egyetemi docens

Dolgozatomban a dipalmitoil-foszfátidil-etanolaminból (DPPE) és vízből felépült liposzómarendszer szerkezeti és fázisátmeneti sajátosságait vizsgáltam. A rendszerhez 2,4-diklór-fenol-t (DCP) adva azt tanulmányoztam, hogy milyen változásokat okoz ez a toxikus molekula a modellmembrán sajátásaiban.

A 2,4-diklór-fenol, szennyező molekula a kalorimetriás mérések szerint már nyomnyi mennyiségben is változásokat okoz (a DCP/DPPE 10^{-3}). A gél-folyadék-kristályos fázisátmenetre jellemző DSC görbe profilja összetett: két kb. 2°C-os különbséggel jelentkező, két átmenet szuperpozíciójaként lehet értelmezni. A DCP növekvő mennyisége a magasabb hőmérsékletnél mutatkozó csúcs arányát növeli. Mivel a csúcs összetett jellege mind a két DCP koncentrációnál megfigyelhető, arra a következtetésre jutottam, hogy a DCP inhomogén eloszlású a kettősrétegben. A DCP inhomogén eloszlását erősítik meg a nagyszögű röntgendiffrakcióval nyert szórásgörbék is. A kis- és a nagyszögű szórások eredményei együttesen azt mutatják, hogy a DCP-ben gazdag és szegény szigetek laterális irányban mutatnak szerkezeti eltérést, de a diklór-fenol lokális koncentrációja nincs hatással a réteg vastagságára. A spektrofluorimetriás mérési eredmények jelzik, hogy mind a tiszta, mind a szennyezett rendszer folyadék-kristályos állapotban válnak apolárosabbá, melynek mértékét a DCP koncentrációja lényegesen befolyásolja. Az UV mérésekre alapozva arra a következtetésre jutottam, hogy a DCP-nak csak igen kis hányada épült be a liposzóma kettősrétegeibe, valamint a beépülés a rendszerhez adott DCP mennyiségének függvényében változik.

Összegzésül megállapíthatjuk, hogy a 2,4-diklór-fenol a membránba beépül és annak sajátosságait megváltoztatja. Ezek a fiziko-kémiai változások a reális rendszerekben, a DCP lebontására képes baktériumok membránjában bekövetkezve azok membrán-sajátosságait megváltoztatják. Ezek a változások a baktériumok károsodásának magyarázatául szolgálnak.

Reakciókinetika és katalízis

Szén-tetraklorid lebomlásának modellezése plazmában

Kovács Tamás, IV. évf. vegyész.

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Turányi Tamás egyetemi docens

A perhalogénezett szénhidrogéneket korábban nagy mennyiségben állították elő és használták számos területen. Ezek az anyagok veszélyesnek bizonyultak a sztratoszféri ózonnal, és betiltásukról nemzetközi egyezményeket kötöttek. Megoldandó probléma azonban a felhalmozott készletek környezetbarát, biztonságos lebontása. Megsemmisítésükre a legígéretesebbnek tűnő módszer lebontásuk termikus plazmában. Az utóbbi években nagy számú közlemény jelent meg a perhalogénezett szénhidrogének plazmában való lebontásának kísérleti vizsgálatáról. Nagyon kevés dolgozat foglalkozott azonban a reakciókinetikai folyamatok részletes leírásával, és ezek sem a globális felmelegedésért nagymértékben felelős szén-tetraklorid lebontását vizsgálták.

Munkánk során a szén-tetraklorid lebomlási kinetikáját modelleztük termikus plazmában 300–7000 K hőmérséklet tartományban. Elsőként hoztunk létre olyan reakciómechanizmust, amely leírja a CCl_4 bomlását termikus plazmában. A reakciómechanizmus 12 anyagfajta 34 elemi reakcióját tartalmazza; a szükséges termodinamikai és reakciókinetikai adatokat korszerű adatbázisokból gyűjtöttük össze. A modellezett viszonyok megfeleltek egy friss kísérleti cikkben leírt körülményeknek. Számításaink alapján az adott körülmények mellett a CCl_4 lebomlása kb. 70 %-os, ami közel van a kísérletileg észlelt 60 % lebomlási arányhoz. Megvizsgáltuk az egyes reakciólépések fontosságának változását a reakció során, és megállapítottuk, hogy a 34 reakciólépésből 29 reakciólépés fontos valamelyik időpontban, míg 5 reakciólépés elhagyható a mechanizmusból. Korábban csak termodinamikai egyensúlyi modellel írták le a szén-tetraklorid lebontását termikus plazmában, és az ilyen modell rosszul becsli a koncentrációkat az alacsony hőmérsékletű tartományokban. Az általunk kidolgozott mechanizmus felhasználható hatékonyan működő, szén-tetraklorid megsemmisítésére alkalmas plazmaberendezések tervezésénél.

Co(III)-EDTA⁻ képződése a Co(II)-EDTA²⁻ – H₂O₂ reakcióban

Császár Ágota IV. évf. vegyész

SZTE Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Peintler Gábor egyetemi adjunktus,

A Co(III)-ionok kémiája többször került az érdeklődés előterébe a kutatások folyamán. Az 1930-as években a komplex képződését vizsgálta Schwarzenbach, ugyanis a Co(III)-EDTA⁻ (a továbbiakban Co^{III}Y⁻) az eddig ismert legnagyobb stabilitási állandóval ($\lg K > 41$) rendelkezik az EDTA-val képzett komplexek között. A kristálytér elmélet fejlődésekor is vizsgálták ezt a komplexet és ennek kapcsán javaslatot tettek a képződésének mechanizmusára is: a Co^{II}Y²⁻ – H₂O₂ reakcióban Co^{III}YH₂O⁻ képződik, amely képes protonálódni és deprotonálódni is, és mindhárom forma – eltérő sebességgel – irreverzibilisen átalakul Co^{III}Y⁻-á. A Co^{II}Y²⁻ – H₂O₂ reakció a 90-es években vált érdekessé, mivel ez az első olyan frontszerűen is lejátszódó reakció, amelyben az autokatalizátor nem sav, hanem bázis. Ezen vizsgálatok során merült fel a gyanú, hogy a fent leírt mechanizmus nem helyes, ezért TDK-munkám célja annak vizsgálata volt, hogy milyen termékek és milyen módon képződnek a reakcióban.

A munka kezdetekor célom a H₂O₂-mentes Co^{III}Y⁻-oldat előállítása volt Co^{II}Y²⁻-oxidációjával. Más oxidálószer használata, a hidrogén-peroxid felesleg kvantitatív eltávolítása, valamint az elektrokémiai úton történő előállítás nem vezetett eredményre, csak a Co^{II}Y²⁻ sztöchiometriai feleslegben való alkalmazásával kaptunk H₂O₂-mentes oldatot. A Co^{III}Y⁻ más módokon történő előállításával is kísérleteztünk, nem Co^{II}Y²⁻-ből kiindulva. Az előállított oldatokkal szisztematikus sztöchiometriai és kinetikai méréseket végeztünk, amelyek értékelésének főbb eredményei a következők:

A reakció sztöchiometriája szigorúan 3:2 a $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Co}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]_0$ arányra vonatkozóan a $0,024 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Co}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]_0 < 3,0$ és $6 < \text{pH} < 11,5$ tartományban, függetlenül a kezdeti koncentrációktól. Az irodalom alapján 1:2-es vagy pH-függő aránynak kellene lennie.

Az irodalmi adatokkal ellentétben Co^{III}YH₂O⁻ nem képes protonálódni a $2 < \text{pH} < 6$ tartományban, és Co^{III}Y⁻ csak a Co^{III}YH₂O⁻ deprotonált formájából képes képződni.

A Co^{III}Y⁻ lúgos közegben nem stabil, pH > 12 oldatban bomlik barna csapadék képződése közben.

A dolgozatban javaslatot teszünk a (de)protonálódási folyamatok kinetikájára.

Aromás aminok TEMPO-katalizált kapcsolási reakcióinak reakciókinetikai vizsgálata

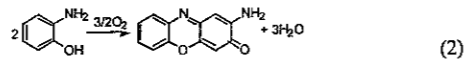
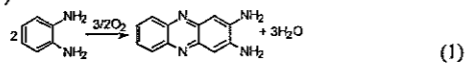
Csonka Róbert V. évf. vegyész

Veszprémi Egyetem Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kaizer József tud. mts. MTA Petrolkémiai Kutatócsoport,

Dr. Speier Gábor egyetemi tanár

Az orvosi gyakorlatban számos fenoxazin-, illetve fenazintartalmú készítmény ismeretes, melyeknek biológiai aktivitásukat tekintve antibakteriális, antitumor, valamint vírus- és gombaölő hatást tulajdonítanak. A fenoxazin, illetve fenazin származékainak bioszintézisét a növényvilágban a *Pseudomonas* és *Streptomyces* gombákban található enzimek végzik (1-2).



Ezen enzimek csoportjába tartozik például a réztartalmú fenoxazinon szintetáz enzim, amely katalizálja az aminofenoloknak a megfelelő fenoxazin származékká történő oxidatív kapcsolási reakcióját. Mivel az enzim hatásmechanizmusáról ezidáig kevés ismeret áll rendelkezésünkre a gyakorlatban számos ún. biotranszformációs reakció került kidolgozásra, melyek vizsgálata egyrészt enzimonológiai másrészt preparatív jelentőséggel bírhat. Eddigi feltételezések szerint az enzim és annak modellreakciói egy háromszor kételektron-oxidációs folyamattal írhatóak le, az első lépcsőben keletkező *o*-benzokinon-monoin, illetve *o*-benzokinon-diimin köztitermék képződésén keresztül. Annak eldöntése céljából, hogy a feltételezett intermedierek hány lépésben, valamint milyen mechanizmus szerint alakulnak ki szabadgyökök jelenlétében végzett modellreakciók kidolgozását és vizsgálatát tűztük ki célul.

Megállapítottuk, hogy a 2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-oxil gyök (TEMPO) katalizálja a 2-aminofenol és az *o*-fenilén-diamin 2-amino-3*H*-fenoxazin-3-on-ná, illetve 2,3-diamino-fenazin-ná történő oxidatív kapcsolási reakcióját. A reakciókinetikai mérések eredményei bimolekulás sebességi egyenletekhez vezettek ($v = k_{\text{obs}} [\text{amin}] [\text{TEMPO}]$), amelyek alapján - a számolt aktiválási paramétereket is figyelembe véve - javaslatot tettünk a vizsgált reakciók mechanizmusára vonatkozólag. A vizsgált reakciók összehasonlításáról és a javasolt mechanizmusokról a dolgozatban, illetve az előadásban részletesen beszámolunk.

A vas(III)-szulfát ionpár képződésének egyensúlyi és kinetikai vizsgálata

Kormányos Balázs IV. évf. vegyész

SZTE Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Peintler Gábor egyetemi adjunktus,

A megállított áramlás elvén működő, ún. „stopped-flow” spektrofotométerek a gyors reakciók kinetikai vizsgálatához alapvető fontosságú készülékek. A tanszéken korábban kidolgoztak egy új kalibrációs eljárást ilyen típusú készülékekre, és ennek szemléltetésére kerestek kellően egyszerű és az adott készülékkel mérhető reakciót. Ezen kutatás során került az érdeklődés középpontjába a vas(III)-szulfát ionpár képződése, melyről az említett mérések során bebizonyosodott, hogy az ionpár keletkezése a „stopped-flow” időtartományba esik.

Ahhoz, hogy a reakciót a fent leírt célokra alkalmazni tudják, annak teljes kinetikai leírására szükség volt. Az irodalmazás során azonban kiderült, hogy a rendszer látszólagos egyszerűsége ellenére, annak sem egyensúlyi, sem kinetikai viszonyai még nem tisztázottak. Bár a reakciót a 60-as években számos kutatócsoport vizsgálta, azok eredményei ellentmondásosak, és a megadott egyensúlyi és kinetikai együtthatók nagyságrendi eltéréseket mutatnak. Kiderült továbbá az is, hogy számos esetben lett volna már szükség e rendszer egyensúlyi adataira más területeken végzett kutatások során, azonban ezek nem álltak rendelkezésre kellő pontossággal.

Tudományos Diákköri munkám során feladatom az volt, hogy a rendelkezésre álló irodalmi adatokból kiindulva megtervezek és elvégezzek pontos egyensúlyi méréseket, majd az így nyert pontos egyensúlyi adatok alapján megtervezek és értékeljek egy teljes kinetikai vizsgálatot.

A dolgozatban bemutatom:

- a vas(III)-szulfát rendszerrel kapcsolatosan végzett irodalmazás eredményeit,
- a diákköri munka előzményeként végzett projektmunka során szerzett és a diákköri munka során felhasznált tapasztalatokat,
- az egyensúlyi és a kinetikai mérésorozat tervezésének elveit és megvalósítását, valamint a kísérleti eredményeket és azok értékelését.

Telítetlen szénhidrogének adszorpció és deszorpció paramétereinek meghatározása heterogén gyulladási mérésekből

Kovács Tamás IV. évf. vegyész

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Perger Tamás PhD hallgató, Dr. Turányi Tamás egyetemi docens

Tudományos diákköri dolgozatomban összefoglaltam az utóbbi évtizedek katalitikus égési kutatásainak legfontosabb eredményeit, és bemutattam azt a Prof. César Treviño elgondolásán alapuló, frissen kidolgozott elméletet, amely leírja a katalitikus gyulladás hőmérsékletfüggését a gázelegy összetételétől. Az elmélet alapján az alábbi egyenletet kapjuk az C_2H_4 és C_3H_6 heterogén gyulladásának esetére:

$$\Gamma H L_c A_{r,D} E_{r,D} \exp(-E_{r,D} / RT) = \lambda RT^2 \left(\sigma \frac{X_f}{X_o} \sqrt{\frac{W_o}{W_f} \frac{S_{f,D}}{S_{o,D}}} - 1 \right)$$

ahol $\Gamma, H, L_c, \lambda, \sigma, X_f, X_o, W_f, W_o$ a kémiai rendszertől, illetve a kísérleti körülményektől függő paraméterek; $S_{f,D}$ és $S_{o,D}$ az éghető anyag illetve az oxigénmolekula megkötődési együtthatói; az $A_{r,D}$ preexponenciális tényező és $E_{r,D}$ aktiválási energia az éghető anyag deszorpciójának sebességét leíró Arrhenius-egyenlet paraméterei. A képlet felhasználásával a T gyulladási hőmérséklet kiszámítható, illetve kísérleti gyulladási hőmérséklet-gázösszetétel adatsorból a fenti adszorpció és deszorpció paraméterek nemlineáris illesztéssel meghatározhatók.

Cho és Law (*Combustion and Flame*, 66, 159-170 (1986)) megmérték több éghető anyag heterogén gyulladási hőmérsékletét polikristályos platina katalizátoron a gázösszetétel függvényében. Kísérleti adataikból nemlineáris illesztéssel az alábbi táblázatban szereplő fizikai állandókat határoztuk meg; a hibahatárok 95%-os konfidencia-intervallumhoz tartoznak. A meghatározott értékek heterogén égési berendezések tervezésénél fontosak, azonban eddig nem volt ismeretes mért vagy becsült értékük.

	C_2H_4	C_3H_6
$E_{r,D} / \text{kJ mol}^{-1}$	$135,6 \pm 20,9$	$160,8 \pm 52,9$
$S_{f,D}/S_{o,D}$	$15,6 \pm 1,9$	$11,9 \pm 1,7$

Szteránvázás vegyületek karbonilezése ionfolyadékokban

Takács Eszter IV. évf. vegyészmérnök

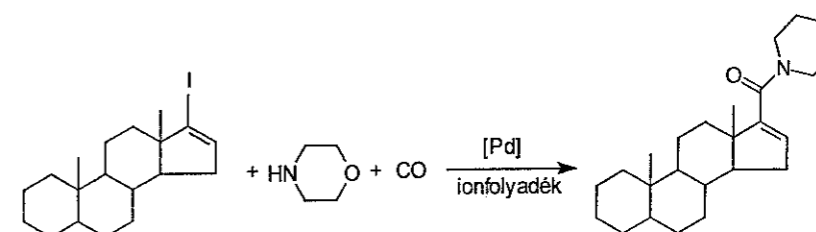
Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Skodáné dr. Földes Rita egyetemi docens

A homogénkatalitikus folyamatok hátránya, hogy a katalizátor oldódik a reakció oldószerében. Ez egyrészt megnehezíti a termék és a katalizátor elválasztását, másrészt általában lehetetlenné teszi a katalizátor újrafelhasználását. A szteránvázás vegyületek, mint potenciális gyógyszeralapanyagok átalakításánál különösen fontos a termék minél alacsonyabb fémtartalmának biztosítása. Megoldást kínálhat az elmúlt években több szempontból is részletesen vizsgált ionfolyadékok, mint alternatív oldószerek használata.

Az utóbbi időben számos olyan munka jelent meg, amely az ionfolyadékok homogénkatalitikus reakciók oldószereiként történő felhasználásával foglalkozik. [1,2] Nem vizsgálták viszont részletesen a katalizátor újrafelhasználásának lehetőségét palládium-katalizált aminokarbonilezés során.

Vizsgáltuk a 17-jód-5 α -androszt-16-én aminokarbonilezését morfolin, mint nukleofil reakciópartner jelenlétében.



Megállapítottuk, hogy a választott modellreakció szelektíven játszódik le bizonyos ionfolyadékokban, mint oldószerekben. A reakció lejátszódása után a termék toluollal extrahálható, míg a katalizátor nagy része az ionfolyadékban marad, és újra felhasználható.

Vizsgáltuk különböző ionfolyadék – $Pd(OAc)_2$ – foszfin elegyek hatékonyságát. Meghatároztuk a nyers termék foszfin-, illetve fémtartalmát. Megállapítottuk, hogy az átalakulás mértékét jelentősen befolyásolja mind az ionfolyadék, mind a katalizátor minősége.

[1] Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. *Catal. Today*, 2002, 74, 157-189.

[2] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal.*, 2002, 182-183, 419-437.

Ferrocén-amidok előállítása homogénkatalitikus karbonilezéssel

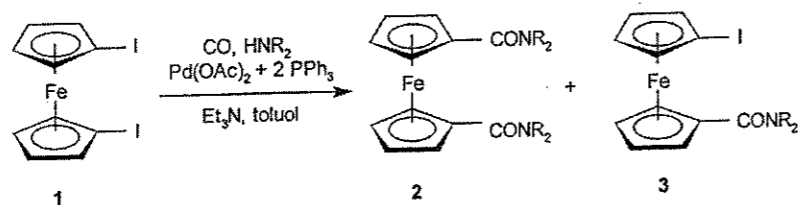
Kuik Árpád V. évf. vegyész

Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszék

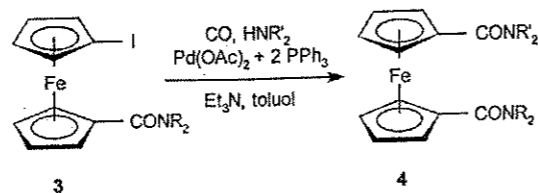
Témavezető: Szarka Zsolt tudományos segédmunkatárs, Skodáné dr. Földes Rita egyetemi docens

A ferrocénszármazékok gyakorlati felhasználhatósága rendkívül széleskörű: alkalmazzák őket enantioszelektív szintézisekben ligandumként, de redox kapcsolóként, vagy bioszenzorokként is. Mindegyik felhasználási terület szempontjából döntő jelentősége van a ferrocénvázhoz kapcsolódó ligandumoknak, amelyek jelentősen befolyásolják a vegyület szterikus és elektronikus tulajdonságait. A homogénkatalitikus reakciók során elérhető rendkívül jó szelektivitás indokolja e módszer alkalmazását szubsztituált ferrocének előállítására, ugyanakkor kevés példa található erre az irodalomban. A Szerves Kémia Tanszéken korábban homogénkatalitikus módszerekkel előállítottak hagyományos szerves kémiai úton még nem szintetizált, új vegyületeket: ferrocén a-ketoamidokat is. [1].

A jelenlegi munka célja 1,1'-dijód-ferrocén (1) karbonilezésének vizsgálata volt különböző aminok, mint nukleofil vegyületek jelenlétében. Megállapítottuk, hogy magas hőmérsékleten és közepes nyomáson jó hozammal nyerhetők a 2 diamidok.



A reakciókörülmények megfelelő megválasztásával sikerült közepes hozammal előállítanunk az 1-jód-1'-karboxamid típusú vegyületet (3) is, melynek további átalakításával két különböző karboxamido-csoportot tartalmazó diamidokhoz (4) jutottunk.



Irodalom

[1] Szarka, Z.; Skoda-Földes, R.; Kollár, L. *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 739-741.

Acetilének homogén katalitikus hidrogénezése kétfázisú rendszerekben

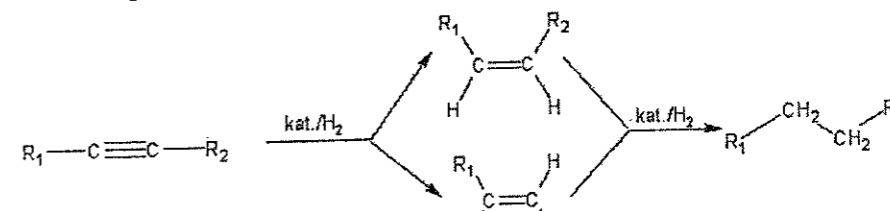
Horváth Henrietta V. évf. vegyész-angol szakfordító

DE Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár

Eddigi munkám során acetilének szelektív redukciójával foglalkoztam kétfázisú rendszerekben. A reakciók során az [RuCl₂(mTPPMS)₂]₂ összetételű katalizátort alkalmaztam. A katalizátor vizes közegben, inert atmoszférában és mTPPMS ligandum feleslege mellett a pH-tól függően különféleképp reagál molekuláris hidrogénnel. Savas közegben monohidrido komplexek a dominánsak, míg lúgos közegben dihidrido forma van jelen.

Az acetilének hidrogénezése két lépésben játszódhat le. Az első lépésben olefinszármazék, a második lépésben egy telített vegyület keletkezik.



A fenilacetilén hidrogénezését víz - klórbenzol kétfázisú rendszerben vizsgáltam, 50 °C-on, 1 atm nyomáson. Az egyes reakciókat gázbürettában hajtottam végre és gázkromatográfiás vizsgálattal ellenőriztem. A reakció egyértelmű kemoszelektivitást mutatott, a sztírolra nézve, mert az adott körülmények között a katalizátor szelektív a hármas kötés redukciójára. Erősen savas oldatokban a fenilacetilén igen lassan vette fel a hidrogént, de a pH emelésével a reakciósebesség növekedett.

Annak érdekében, hogy megvizsgáljam vajon a sztírollal lejátszódik-e az adott reakció szulfosztírol hidrogénezését vizsgáltam. Ezen folyamat is lejátszódott, bár a hidrogénfelvétel csak indukciós periódus után indult meg.

A fenilacetilén mellett más acetiléneket is vizsgáltam. A 3-hexin készségesen vette fel a hidrogént, három termék keletkezett. Az 1-hexin hidrogénezése sokkal lassabban ment, termékként csak az olefinszármazék jelent meg. Difenil-acetilén esetén mindhárom lehetséges termék jelentős mennyiségben keletkezett. Így sajnos szelektivitást ezen reakcióknál nem tudtam elérni. A fenil-propionsav hidrogénezése nem játszódott le vizes egyfázisú rendszerben.

Bisz(allil)-palládium származékok elektronszerkezetének vizsgálata

Brányi Ágota V. évf. vegyész

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Csonka István OTKA-posztdoktori ösztöndíjas, Dr. Szepes László egyetemi tanár

Az allil-palládium-komplexek a fémorganikus katalizátorok egyik legérdekesebb csoportját alkotják. Szerves kémiai preparatív alkalmazásuk a 60-as évek elején kezdődött és napjainkban is elterjedten használják őket, így kémiájuk a fémorganikus kémia egyik legsikeresebb területévé vált. A π -allil-palládium komplexek számos katalitikus reakcióban átmeneti termékként vannak jelen. Ilyenek például az allil-szubsztitúciók, allil típusú oxidációk, illetve a konjugált diének 1,4-helyzetű oxidációja. Ezen reakciók első lépése egy heteroatom, vagy szén-nukleofil támadása az allilcsoporton. A mechanizmus vizsgálatát a 90-es évek vége felé végezték el. HUNG, JOLLY és WILKE összegezte a kísérleti tapasztalatokat. 1997-ben írták le először japán tudósok, hogy a bisz(allil)-palládium komplexek olyan elektrofilekkel is reagálnak, mint az aldehidek és az iminek.

Munkám során a bisz(η^3 -allil)-palládium foszfánszármazékainak elektronszerkezetét tanulmányoztam elektrofil katalitikus tulajdonságaik értelmezése érdekében. Előállítottam a trifenilfoszfán és trimetilfoszfán ligandumokat tartalmazó komplexeket, majd az ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS) eszközeivel és kvantumkémiai számításokkal vizsgáltam az egyik allilcsoportra történő elektrofil támadás tér- és elektronszerkezeti hátterét, valamint megvilágítottam a mono- és bisz(allil)-palládium származékok reaktivásbeli különbségeinek lehetséges okait. A foszfáncsoport koordinálódása következtében a bisz(η^3 -allil)-palládium egyik allilcsoportja η^1 -kapcsolódásúvá alakul át, és az η^1 -allilcsoport terminális szénatomján parciális negatív töltés indukálódik. Így válik lehetővé ezen a szénatomon az elektrofil támadás.

Immobilizált szilil-hidrid felhasználásával készült hordozós Pd-katalizátorok előállítás, jellemzése és katalitikus tulajdonságaik vizsgálata Heck-reakcióban

Miklós Krisztina Csilla V. évf. vegyész

SZTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Molnár Árpád egyetemi tanár

Az olyan szilárd anyagok, amelyek felületükön immobilizálva szilil-hidrid funkciót tartalmaznak, képesek redukálni a fémsókat az adott elemi fémmé. Ezt felhasználva előállítottunk szilícium-dioxid hordozós palládiumkatalizátorokat, különböző szilánnal módosított felületű SiO_2 és PdCl_2 reakciójával.

Az előállított öt katalizátort IR- és NMR-spektroszkópiával, valamint elektronmikroszkóppal jellemeztük és vizsgáltuk, hogy a módosított hordozós szilán hogyan befolyásolja a Pd-tartalmat. A különböző hordozókra redukcióval felvitt palládium mennyisége 0,5–1,5 % között változott.

A katalitikus tulajdonságokat (aktivitás, szelektivitás) a Heck-reakció során vizsgáltuk, amelyben aromás halogenidek és egy olefin keresztkapcsolása történik. A reakció termékeit a kozmetikai iparban és a gyógyszeriparban hasznosítják. Halogenidként jódb-, vagy brómbenzolt, reaktánsként valamilyen terminális helyzetű olefint, például sztirolt, α -metil-sztirolt vagy akrilsav-metil-észtert használtunk. A jódbenzollal nyert eredményeket a következő táblázatban foglaltuk össze.

Katalizátor	SZTIROL				α -METIL-SZTIROL				AKRILSAV-METIL-ÉSZTER			
	azonos tömeg		azonos Pd tartalom		azonos tömeg		azonos Pd tartalom		azonos tömeg		azonos Pd tartalom	
	kon-verzió	szelek-tivitás	kon-verzió	szelek-tivitás	kon-verzió	szelek-tivitás	kon-verzió	szelek-tivitás	kon-verzió	szelek-tivitás	kon-verzió	szelek-tivitás
Pd/SiO ₂	100	90	85	83	36	41	24	38	65	100	72	99
Pd/SiO ₂ (Me)	93	84	84	81	53	40	27	37	59	100	71	98
Pd/SiO ₂ (Me ₂)	75	57	77	78	26	39	13	39	85	100	57	100
Pd/SiO ₂ (Ph)	100	80	100	79	8	36	38	38	85	100	63	100
Pd/SiO ₂ (Ph ₂)	65	85	68	82	65	41	0	29	75	100	67	100

Fő megfigyelésként elmondhatjuk, hogy a szilikagél felületén immobilizált szilil-hidrid, és alkil-, illetve aril-funkcióval módosított szilil-hidrid funkciók alkalmasak fémionok oldatból felületre való redukálására, és az így készült palládiumkatalizátorok kitűnően alkalmazhatók a Heck-reakcióban.

Az etil-jodid adszorpciós formáinak tanulmányozása tiszta és oxigénnel módosított Ru(001) felületeken

Farkas Arnold Péter V.évf. vegyész- kém. tan.

SZTE-MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport

Témavezető: Dr. Kiss János tud. tanácsadó, Dr. Óvári László tud. munkatárs

A halogénezett szénhidrogének felületkémi viselkedésének tanulmányozására nagy figyelmet szenteltek az elmúlt évek során több szempontból is. Elsősorban ezek a molekulák fontos prekursorok a felületi szénhidrogén csoportok létrehozásában, mivel a szén-halogén kötés (kivéve a C-F kötést) lényegesen gyengébb, mint a szén-hidrogén és a szén-szén kötés, ezért szelektíven hasad mind termikus, mind nem-termikus úton. Az így létrehozott szénhidrogén fragmentek lényeges szerepet játszanak a szénhidrogének katalitikus szintézisében és átalakulásában. Másodsorban a halogénezett szénhidrogének jól ismert környezetszennyező anyagok, ezért katalitikus átalakításuk a környezetkémia kutatások homlokterében áll.

Dolgozatunkban az etil-jodid adszorpcióját tanulmányoztuk tiszta és oxigénnel borított Ru(001) felületeken termikus deszorpciós tömegspektroszkópiával (TDS), röntgen fotoelektron spektroszkópiával (XPS) és kisenergiájú ionszórás spektroszkópiával (LEIS) ultravákuum körülmények között.

Az etil-jodid a Ru(001) felületen a háromfogású potenciálvölgyekben adszorbeálódik. A TDS méréseink szerint három adszorpciós fázis különböztethető meg a mély hőmérsékletű adszorpciókor: kemisorbeált állapot, sziget-szerkezet vagy másodréteg kiépülése illetve nagy expozíciók esetén kondenzált fázis kialakulása. LEIS adataink szerint a kezdeti borítottságoknál a molekula közel párhuzamosan helyezkedik el a felülettel, növekvő borítottság a felületre merőleges elhelyezkedést eredményezi.

Az oxigén adszorpció borítottsággal való függésének tanulmányozásakor az oxigén LEIS jelének növekedése és a Ru-jel csökkenése között lineáris összefüggést állapítottunk meg jelezvén, hogy a neutralizációs valószínűség nem változik az egész borítottság tartományban. LEIS eredményeinkből arra a következtetésre jutottunk, hogy az oxigénnel borított Ru(001) felületre az etil-jodid elsősorban a Ru helyeken adszorbeálódik 110 K-en, ugyanakkor az oxigén LEIS jelben mutatkozó kisebb csökkenés a Ru-on adszorbeált etil-jodid és az oxigén közötti gyengébb kölcsönhatásra utal.

Duzzadó grafit katalizátorok előállítása és tulajdonságainak vizsgálata

Tóth Diána IV. évf. vegyész

SZTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Molnár Árpád egyetemi tanár

Irodalmi adatok alapján ismeretes, hogy savas karakterű, duzzadó grafitral elősegíthető savkatalizált szerves kémiai átalakulások.

Munkánk során a különböző eredetű és eltérő eljárással előállított duzzadó grafitok szerkezeti vizsgálata mellett számos szerves kémiai reakcióban tanulmányoztuk aktivitásukat.

Katalizátoraink tulajdonságait infravörös spektroszkópia segítségével, valamint titrálással vizsgáltuk. Az utóbbi eredmények azt mutatják, hogy a 100 %-os HNO₃-val kezelt grafitok kevesebb savas centrumot tartalmaznak, mint a 65 %-os HNO₃-val, illetve a KMnO₄+H₂SO₄-val előállított minta. A reakciók eredményei azonban nincsenek összhangban ezekkel a megfigyelésekkel. A magyarázat feltételezéseink szerint abban keresendő, hogy a titrálás csak a savas centrumok relatív mennyiségéről szolgáltat ismereteket és nem azok erősségéről. Ennek megfelelően a nagyobb katalitikus aktivitás erősebb savas centrumok jelenlétére utalhat.

A katalizátorok az acetálcépzési folyamatokat eredményesen elősegítették. A lejátszott reakciók közül a ciklohexanon átalakulását katalizálták a legmagasabb hozammal (80-95 %).

Észterezési folyamatokban a duzzadó grafit nem mutatott aktivitást, ugyanakkor az átészterezéseknél sikeresen működött. Ezen reakciókban az 1-butanol átalakulása acetecetészterrel a reakcióidőtől függően 40-90 %-os. Hasonlóan eredményes (80-100 %-os hozam) a tetrahidropiránil-éter védőcsoport eltávolítása is.

A fentiek alapján a duzzadó grafit gyenge elektrofil katalizátornak tekinthető.

Kitűzött céljaink közt szerepel duzzadó grafitok előállítása egyéb oxidációs módszerekkel (H₂O₂, HClO₄, O₃) és az így előállított, s a már elkészített minták tulajdonságainak további tanulmányozása, egyéb folyamatokban tanúsított aktivitásuk vizsgálata, valamint fizikai tulajdonságaik szélesebb körű megismerése Röntgen-spektroszkópia segítségével.

Heterogenizált $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ komplex előállítás és alkalmazása telítetlen aldehidek kemoszelektív hidrogénezési reakcióiban

Balaton István V. évf. kém. tan.ó

SZTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Zsigmond Ágnes egyetemi docens

A kereskedelemben kapható $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (ruténium-trisz-trifenilfoszfin-diklorid) komplex kiválóan alkalmas telítetlen aldehidek kemoszelektív hidrogénezési reakcióinak katalizálására. Az Augustine-féle heteropolisavas rögzítés alkalmazásával sikeresen heterogenizáltuk ezt a komplexet. Szilárd hordozónak NaY zeolitot használtunk, amihez foszforvolfrámsav-hídon keresztül rögzítettük a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ komplexet. A heterogenizált katalizátor alkalmazásának egyik előnye az újrafelhasználhatósága.

A $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{HPA}/\text{Y}$ katalizátor jellemzésére a szokásos spektroszkópiai módszereket; FT-IR spektroszkópiát és XRD használtunk. A megkötődött $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mennyiségét pedig ICP mérésekkel határoztuk meg. Összehasonlítottuk a homogén $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ komplex és a heterogén $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{HPA}/\text{Y}$ katalizátor katalitikus hatását telítetlen aldehidek hidrogénezési reakcióiban. Vizes kétfázisú rendszerben azt tapasztalták, hogy a homogén $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ komplex előhidrogénezése során a pH értéktől függően kialakuló monohidrido- és dihidrido-komplexek a telítetlen aldehidek C=C illetve C=O kötéseinek szelektív hidrogénezését teszik lehetővé. A szelektivitas ilyen típusú váltását kívántuk elérni, alkoholos közegben ill. a heterogenizált minta felhasználásával. A reakcióelegyhez adott, feleslegben lévő ligandum (trifenil-foszfin) és a kokatalizátor (Et_3N) mennyiségét változtatva létrehozható a két, kívánt hidridforma és az ehhez kapcsolódó szelektivitasváltás. Hasonló hatást tapasztaltunk a hidrogénnyomás nagyságának változtatásával is. A heterogenizált katalizátor esetében is a homogén közegben alkalmazott kísérleti körülményeket használtuk, a pontos összehasonlítás érdekében. A telítetlen aldehidek közül a 3-fenil-prop-2-énal (*transz*-fahéjaldehid) és but-2-énal (krotonaldehid) hidrogénezését tanulmányoztuk. Két, némileg különböző körülményt alkalmazva kívántuk elérni a C=C ill. a C=O kötés szelektív hidrogénezését. A heterogén katalizátorral végzett vizsgálatok 90% körüli konverzió mellett igen magas, 90% körüli C=O szelektivitas mutattak mindkét vegyület esetében. Háromszoros felhasználást követően az aktivitás és a kemoszelektivitas csak elhanyagolható mértékben csökkent.

Királis foszfitok szintézise és alkalmazása enantioszelektív katalízisben

Bóha Gergely V. évf. vegyészmérnök

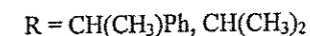
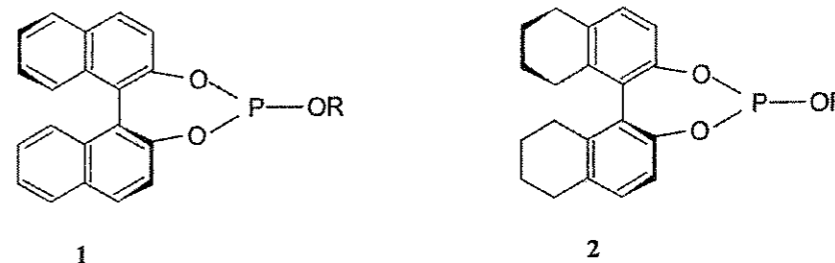
VE Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Bakos József egyetemi tanár, Hegedűs Csaba tudományos segédmunkatárs

A molekuláris kiralitás pontos szabályozása egyre fontosabb szerepet játszik a kémiában, az élő- és anyagtudományban. Az aszimmetrikus homogén katalízis az optikailag tiszta enantiomerek előállításának leghatékonyabb módszere. Az akirális fémkomplex kis mennyisége - optikailag aktív vegyülettel módosítva - királis információt hordoz, és viszi át a katalitikus folyamatban keletkező termék nagy mennyiségére. A gyakorlat számára ideális katalizátorra a nagy aktivitás, szelektivitas, stabilitás, könnyen elérhető ligandum és enzimszerű sztereoselektivitas jellemző.

A legújabb irodalmi adatok alapján a királis monotercier foszfitok a legalkalmasabb ligandumok a ródiumentartalmú katalizátorok módosítására. Az új királis ligandumokat (1, 2) (*S*)-2-kloro-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinafto-[2,1-*d*:1',2'-*f*] [1,3,2]dioxafoszfebinből a megfelelő alkohollal állítottuk elő. Az új vegyületek szerkezetét ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR spektroszkópiás vizsgálatok adatai alapján igazoltam.

A munkám során az (*S*)-BINOL-, illetve az (*S*)- H_8 -BINOL (H_8 -BINOL = 5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-1,1'-bi-2-naftol) alapú monotercier foszfit ligandumok Rh átmeneti fémmel alkotott komplexeinek katalitikus tulajdonságait vizsgáltam.



Az eddigi vizsgálataink arra utalnak, hogy a H_8 -BINOL alapú ligandumok (2) szelektivitas és katalitikus aktivitása felülmúlja az analóg szerkezetű BINOL-alapú ligandumokkal (1) elért eredményeket.

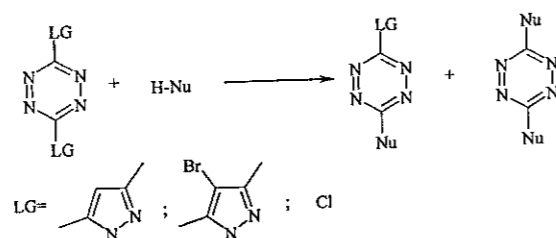
Nukleofil szubsztitúciós reakciók tetrazinszármazékokon

Bostai Beatrix V. évf. vegyész

ELTE Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Kotschy András egyetemi docens

A gyűrűvázban található nagyszámú nitrogénatom ellenére a tetrazin és származékai már több mint száz éve ismertek. A vegyületcsalád tagjait elterjedten alkalmazzák növényvédőszerekben, fotóipari adalékanyagokban, robbanószerekben és folyadék-kristályokban is.[1] Reakcióik közül a [4+1] és [4+2] típusú cikloaddíciónak átalakításokat gyakran használják más heterociklusos molekulák előállítására, valamint ismertek addíciós és szubsztitúciós reakcióik is. Bár a tetrazinszármazékok előállítására több különböző módszer ismert, de a nem szimmetrikusan szubsztituált 1,2,4,5-tetrazinok előállítására a mai napig nincs széles körben alkalmazható szintézisút.



Munkám során a tetrazinvázon kiváltott nukleofil szubsztitúciós reakciók[2] alkalmazásával próbáltam általánosan alkalmazható eljárást kidolgozni nem szimmetrikusan szubsztituált tetrazinszármazékok előállítására.

A dolgozat és az azt kísérő előadás kísérleteim eredményeit mutatja be.

[1] J. Sauer, *1,2,4,5-Tetrazines in Comprehensive Heterocyclic Chemistry II.* (Eds. A. R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Sciven), Vol. 6, pp. 902-955, Pergamon, 1996.

[2] Gildewell, C.; Lightfoot, P., Royles, B.J.L.; Smith, D.M. J. *Chem Soc. Perkin Trans. 2.* 1997 1167

Fehérje-fehérje ill. fehérje-DNS kölcsönhatás tanulmányozása cirkuláris dikroizmus spektroszkópiával

Jenei Zsuzsanna III. évf. vegyész

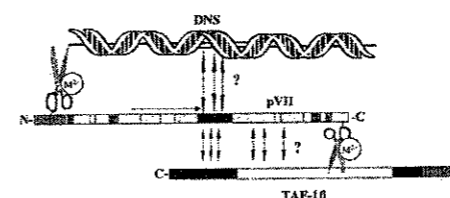
SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Gyurcsik Béla egyetemi adjunktus

A vírusok felépítésének célzott változtatása ma kedvelt kutatási terület, amely a víruskutatásra épül. Vírusvektorokat használnak idegen gének sejtbe juttatásához, ami a génterápia alapját képezi. Az adenovírusokat széles körben alkalmazzák vektorként, egyrészt ártalmatlan hatásuk miatt, másrészt azért, mert a DNS-állományukat könnyen lehet *in vitro* genetikailag változtatni, hogy bizonyos fehérjéket kódoljanak anélkül, hogy fertőzőek legyenek. Így az adenovírus vektor szállíthat a célsejtbe egy olyan DNS-részletet, amelyből ott a megfelelő hatású fehérje kifejeződik.

A fenti okok miatt a víruskutatás előterébe került az adenovírus életciklusának molekuláris szinten történő tanulmányozása. Az adenovírus virionjában a DNS egy fehérjekomplexben van. Még nem tisztázott, hogy ezek a fehérjék a genomhoz kapcsolódva maradnak-e, vagy kicserélődnek a sejt hisztonjaira, mielőtt a DNS replikációja megtörténik a fertőzött sejtekben. Ezeknek a folyamatoknak a kulcsa a vírusos genom DNS kölcsönhatása a vázfehérjékkel és a gazdasejt egyes komponenseivel, mint például a TAF-I, molekuláris savas kísérőprotein, amely serkenti az adenovírus replikációját.

Ahhoz, hogy több információhoz jussanak az adenovírussal kapcsolatban, előállították a rekombináns pVII vírus vázfehérjét, valamint a molekuláris savas kísérőproteint (Templát Aktiváló Faktor – TAF-1β) és ezek több mutánsát molekuláris biológiai módszerekkel.



Az SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken folyó új kutatások célja megfelelő fémkötő lineáris peptidok előállítása, melyek fehérjékhez kapcsolva soron mesterséges nukleáz v. proteáz metalloenzimeket eredményezhetnek.

Ezek hatásának részleteesebb vizsgálatához ismernünk kell a fehérje-fehérje, fehérje-DNS kölcsönhatás formáit. Munkám célja a pVII és TAF-1β CD spektrumaiból számítógépes programok segítségével minél pontosabban meghatározni ezen fehérjék szerkezetét, majd ennek ismeretében tanulmányozni a fent említett kölcsönhatásokat.

Kalix-korona kromoionoforok előállítása

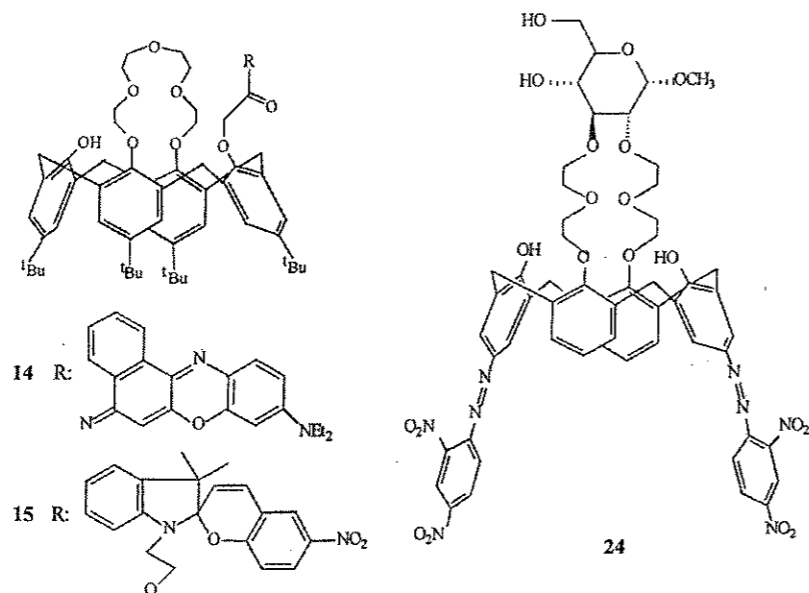
Kőszegi Éva V. évf. vegyész

BMGE Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Bitter István egyetemi tanár, Dr. Grün Alajos tudományos munkatárs

Tudományos diákköri munkám során célom olyan kalix[4]korona alapú kromoionoforok előállítása volt, amelyekben a kalixarén váz két disztális OH csoportját akirális illetve királis koronaéter áthidalás köti össze és koordinációs szféra környezetében kromofor csoport található. Ezek a molekulák a komplexképzés hatására megváltoztatják UV/VIS színeképüket és így alkalmasak lehetnek optikai szenzorok készítésére.

A kromofor csoportokat (naftoxazin (14), indolo-spirobenzopirán (15), 2,4-dinitrofenilazo (24)) kétféleképpen lehet elhelyezni a kalixarén vázon: vagy a koordinációs szféra közelében, vagy a kalixarén váz fenol egységén a hidroxilcsoporttal konjugációban. Munkám során mindkét lehetőséget kihasználtam új kromogén kalix[4]korona-5-és korona-6 vegyületek szintézisére.



Ezenkívül néhány új, a szakirodalomban még nem leírt, királis, cukor (24) és cukoralkohol egységet tartalmazó kalixarén származékot sikerült előállítanom, és ezekből új kromoionofort szintetizálnom. A ligandumok szerkezet-azonosítását NMR módszerekkel végeztük, optikai tulajdonságaikat UV/VIS spektrofotometriás mérésekkel tanulmányoztuk. A 24 ligandum esetén királis felismerésre utaló jeleket tapasztaltunk.

Ditercier-foszfinit ligandumok alkalmazása sztirol aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában

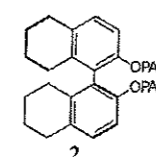
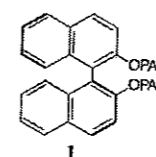
Madarász József V. évf. vegyész

Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Bakos József. egyetemi tanár, Hegedűs Csaba tudományos segédmunkatárs

A gyógyszerek és növényvédőszer hatóanyagai között gyakran fordulnak elő királis vegyületek. Aszimmetrikus környezetben az enantiomerek eltérő módon viselkednek, ennek következtében a biológiai aktivitású vegyületek enantiomerjei is különböző hatásúak az élő szervezetekben. Az egyik enantiomer gyógyhatású, a másik inaktív, vagy esetleg káros hatású. Optikailag tiszta anyagok előállításának egyik módja a homogénkatalitikus aszimmetrikus szintézis.

A katalizátor rendszer aktivitását, és szelektivitását a központi fématom minősége, és a ligandum elektronikus és szterikus tulajdonságai határozzák meg. A központi fématom minőségét szűk határokon belül változtathatjuk, így elsősorban a ligandum változtatásával javíthatjuk a katalitikus jellemzőket.



- Ar =
- a 3,5-(CH₃)₂-C₆H₃-
 - b 4-CH₃-C₆H₄-
 - c C₆H₅-
 - d 4-CF₃-C₆H₄-
 - e 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-

Munkánk során ditercier-foszfinit ligandumokkal *in situ* képzett Rh(I) komplexeket alkalmaztunk sztirol aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában. A ligandumok elektronikus tulajdonságainak jellemzésére a Hammett σ_p illetve σ_m paramétert használtuk fel. Megállapítottuk, hogy a legelektronoszegényebb foszforatomot tartalmazó 1e ligandummal érhető el a legnagyobb optikai hozam, nagy katalitikus aktivitás mellett. Vizsgáltuk a hőmérséklet hatását, és meghatároztuk az optimális P/Rh arányt. Az *in situ* képzett Rh(acac)(CO)₂ + (1e) rendszerrel 100%-os kemoszelektivitással 43%-os regioszelektivitással és 54,9%-os enantioszelektivitással, 1663 h⁻¹ aktivitás mellett nyertünk 2-fenil-propanalt.

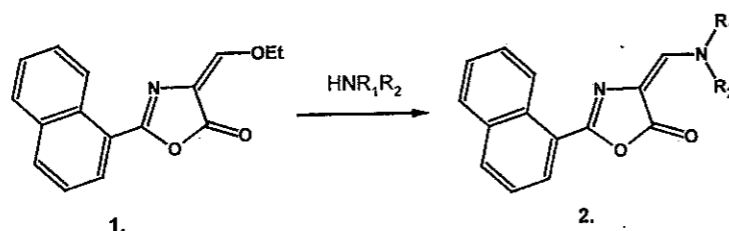
Naftil-oxazolón konjugátumok szintézise

Miklán Zsanett IV. évf. vegyést

ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoport

Témavezetők: Kóczyán György tudományos segédmunkatárs, Dr. Hudecz Ferenc tudományos tanácsadó

A 4-etoximetilén-2-[1]-naftil-5(4H)-oxazolont (1, naOx-OEt) az ELTE-MTA Peptidkémiai Kutatócsoportban szintetizálták. A vegyület az alábbi ábrának megfelelően reagál peptidek, fehérjék aminocsoportjával:



Mivel a 2. típusú termékek erős fluoreszcenciát mutatnak; a naOx-O vegyület alkalmasnak bizonyult peptidek és fehérjék fluoreszcens jelzésére is.

Diákköri munkám során nagyszámú marha szérum albumin (BSA), valamint torna peroxidáz enzim (HRP) naOx-konjugátumot állítottam elő. Megvizsgáltam a szintéziskörülmények (pH, ionerősség, molarány) hatását a termék összetételére. Megállapítottam, hogy bázisos közeg kedvez a konjugálási reakciónak, míg az ionerősség hatása a kémhatás függvényében változik. A naOx-OEt : fehérje molarány változtatásával széles tartományon belül változtatható a konjugátumok összetétele. UV spektrofotometriás eljárást dolgoztam ki a konjugátumok naOx-tartalmának meghatározására, melynek során vizsgáltam az UV spektrum változását a pH, és az oldószer függvényében.

naOx-HRP konjugátumok peroxidáz-aktivitásának vizsgálata során megállapítottam, hogy a konjugátumok peroxidáz-aktivitása nem csökken, a kapcsolási reakció nem dezaktiválja az enzimet.

Előállítottam naftil-gyűrűn szubsztituált naOx-OEt analógok előállítására céljából, 1-naftalin-karbonsav nitrálásával az 5-nitro-naftalin-1-karbonsavat, melyet prekuzorként kívánok felhasználni. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) módszert dolgoztam ki a nitrálás során keletkező izomerek elválasztására és segítségével optimaltam a nitrálási reakció, valamint a termékek tisztításának körülményeit.

Királis α -amino-foszfonsav származékok szintézise

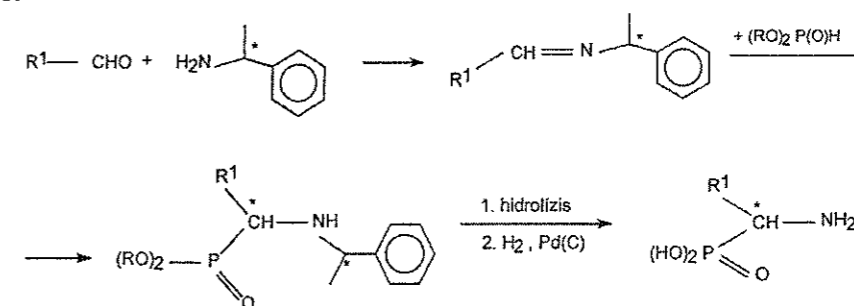
Nagy Éva V. évf. vegyész-mérnök

BMGE Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Petneházy Imre egyetemi magántanár, Szabó Andrea doktoráns

Az α -amino-foszfonsavak jelentősége egyrészt komplexképző sajátágaik, másrészt biológiai hatásuk miatt egyre növekszik. Különösen nagy jövő jósolható az olyan α -amino-foszfonsavaknak, amelyek királis centrumot tartalmaznak.

Szintézisükre az iminekre való foszfit addíció általánosan ismert, de királis vegyületek előállítására csak az utóbbi években történtek biztató kísérletek. A királis centrum kialakítható Field reakcióban királis indukció segítségével, melynek egyik lehetősége, hogy a Schiff-bázis királis centrumot tartalmaz:



Diákkörös hallgatóként végzett kutatómunkám során sikerült előállítani új, az irodalomból nem ismert királis α -amino-foszfonsav származékokat, amelyek szerkezetét $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ segítségével azonosítottam.

Kísérleteim folyamán 9 darab királis imint szintetizáltam, melyekből 8 új vegyület, 90%-nál nagyobb termeléssel.

Dialkil-foszfit addíció révén 12 darab foszfonátot állítottam elő diasztereomerek keverékeként, ezek közül 11 vegyület új. A foszfonátok esetén a termelés három vegyület kivételével 70% feletti érték (a legalacsonyabb termelés is 53,3%). Az elkészített spektrumokat elemezve megállapítottam, hogy a diasztereomerek a $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumban két éles, jól elkülöníthető jelet adtak, és a diasztereomer felesleg 60-84% között változott.

A védőcsoportok eltávolításának egyik módja a hidrolízis, mely egy reakció kivételével 50%-nál nagyobb termeléssel játszódtott le. A foszfonátok hidrolízise után is megmaradt a magas diasztereomer felesleg. Az amin-rész védőcsoportjának eltávolítására további kísérleteket tervezünk.

Modern szerkezetkutató módszerek fehérjék inverz γ -kanyar szerkezeteinek azonosítására, avagy amit a ciklo[L-Ala- β -Ala-L-Pro- β -Ala] térszerkezetéről megtudhatunk

Pálfi Villó Katalin V. évf. vegyész

ELTE TTK Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Perczel András. egyetemi tanár

Az inverz γ -kanyar a fehérjék fontos másodlagos szerkezeti eleme. A ciklo[L-Ala- β -Ala-L-Pro- β -Ala] modellpeptid szintézisével és részletes konformációs vizsgálatával az inverz γ -kanyarokról meglévő információt kívántuk pontosítani. A modellpeptid oldatbeli térszerkezetét NMR spektroszkópia, *ab initio* számítás és IR spektroszkópia segítségével vizsgáltuk. NMR spektroszkópia alapján több konformer átlagaként adódó térszerkezet együttest sikerült azonosítani. Az egyedi konformerek meghatározására *ab initio* térszerkezeteket minimalizáltunk, majd elméleti úton azok IR spektrumát is meghatároztuk. A szerkezetek optimalizálása három lépcsőben történt: először szemiempirikus (AMI), majd *ab initio* (RHF/3-21G), végül DFT (B3LYP/6-31G(d)) elméleti szinteken. A rezgési színeképeket DFT szinten határoztuk meg. A kapott konformereket azok energiája szerint két csoportba soroltuk: 6 konformert találtunk, amely 6 kcal/mol-nál kisebb relatív energiájú volt a globális minimumhoz viszonyítva, ötöt pedig ennél a küszöbértéknél nagyobbak találtunk. Az NMR mérésekből (NOE) következő távolság jellegű kényszerfeltételek mindegyike teljesül a kisebb energiájú szerkezetek mindegyikében. Pusztán NMR-es kísérletek alapján tehát érthető, hogy egy fő oldatbeli konformert nem lehetett kiválasztani. A számított és a mért IR spektrumok (amid I tartományát) összehasonlítva úgy találtuk, hogy az egyik konformer számított frekvencia értékei kalibrálás (0,9496-os szorzás) után $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ -es átlagos hiba mellett azonos a kísérleti spektrum mind a négy sávjával. Ebből következően nem csak a fő oldatbeli konformerre tudtunk következtetni, hanem a mért spektrum frekvenciáit is hozzá tudtuk rendelni egy-egy megfelelő aminosav karbonilcsoportjának rezgéseire. Mivel ez a konformer tartalmaz inverz γ -kanyar térszerkezeti elemet, így azt mondhatjuk, hogy az általunk vizsgált ciklopeptid jól modellezi az inverz γ -kanyar konformációt, amely segítségével a korábbinál lényegesen nagyobb biztonsággal állíthatjuk, hogy az inverz γ -kanyar térszerkezetéhez rendelhető C=O vegyértékrezgés (amid I sáv) $1620 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ értéknél található. Ezzel jelentős lépést tettünk a peptidokban és fehérjékben található inverz γ -kanyarok IR spektroszkópiával történő azonosítására. Így a rezgési spektroszkópia segítségével a térszerkezeti elemek gyors meghatározása megvalósíthatóvá válik.

Racém benzotiazol kinetikus rezolválására szolgáló folytonos enzimreaktor és extraktor rendszer kísérleti adatokon alapuló modellezése és optimalizálása

Pilbák Sarolta V. évf. vegyészmérnök

BBTE, Kolozsvár

Témavezető: Dr. Poppe László tudományos főmunkatárs, Dr. Nagy Zoltán adjunktus

A dolgozatban egy sorosan kötött folytonos enzimreaktor / extraktor rendszer laboratóriumi kísérleteken és matematikai modellezésén alapuló tanulmányozásának eredményeit foglaljuk össze. A dolgozat célja, egyrészt a megfelelő berendezés összeállítása és kísérleti adatok gyűjtése, másrészt a folyamat mérési adatokon alapuló modellezése volt.

A készüléket racém 1-(benzotiazol-2-il)etanollal és rögzített Novozyme 435 enzimmel teszteltük. A racém alkoholt hexános közegben vinilacetáttal enzimatikus úton acetileztük. A reakció során az egyik enantiomer acetátja keletkezett. Az extraktív módszerrel történő elválasztáshoz meghatároztuk a megfelelő oldószer-keveréket (metanol-víz). E rendszerrel a nem reagált alkohol enantiomert nyertük ki, miközben a másik enantiomer forma acetátja a reakcióközegben maradt.

A folyamat dinamikai modellezése céljából analitikus matematikai modellt dolgoztunk ki. Ehhez anyagmérlegeket írtunk fel az enzimreaktorra (csőreaktor), a keverőcellára és az ülepítőre együtt (extraktor).

A kísérleti adatok alapján felépített modell segítségével megállapíthatók a folyamat maximális hatásfokot biztosító optimális működési paraméterei, meghatározható a megfelelő folyamatirányítási stratégia vagy megtervezhető a megfelelő berendezés.

A szimulációk elvégzésére MATLAB programozási nyelvet használtuk.

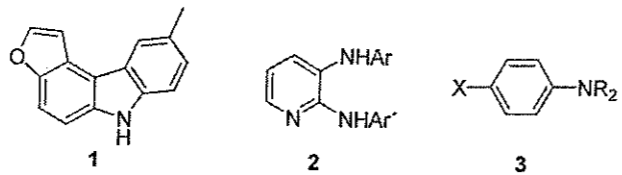
C–C és C–N kötések kialakítása átmenetifém katalizátorokkal

Varga Balázs, V. évf. vegyész

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kotschy András egyetemi docens

Napjainkban a szintetikus szerves kémiai reakciókban fontos szerepet tölt be az átmenetifémek katalizátorokként való felhasználása, mivel több, hagyományos úton nem, vagy csak nehezen megvalósítható reakció így jó hatékonyságúvá tehető. Természetes vegyületek szintézisében hasonló jelentősége van ezeknek az eljárásoknak, mert alkalmazásukkal lehetőség nyílik ezidáig ismeretlen átalakítások megvalósítására.



Kutatásaim két fő terület köré csoportosultak: egy természetes vegyület (Eustifoline-D, 1) előállítása átmenetifém katalizált szén-szén kapcsolási reakció segítségével, illetve szén-nitrogén kötés kialakítása palládium katalizált folyamatokban, néhány célmolekula előállításában (2,3).

A dolgozat és az azt kísérő előadás kísérleteim eredményeit mutatja be.

Biokémia – biotechnológia

Kalpasztatin fragmensek szerepe a kalpain in vivo aktiválásában

Horváth Anikó V. évf. vegyész

MTA-ELTE Peptidkémiai Kutatócsoport

Témavezető: Dr. Magyar Anna tudományos főmunkatárs, Dr. Tompa Péter tudományos főmunkatárs

A kalpain szupercsalád tagjai intracelluláris Ca^{2+} -aktivált cisztein proteázok. Számos élettani folyamat nélkülözhetetlen enzimei, ezért rendellenes működésük esetén súlyos elváltozásokat okozhatnak az élő szervezetben. A kalpainok eddig ismert egyetlen természetes inhibitora a kalpasztatin, mely egy öt doménből álló, 110 000-es molekulatömegű fehérje. Az első domén funkciója egyelőre még nem ismert, de a másik négy, ismétlődő doménről bebizonyosodott, hogy alkalmas a kalpain inhibíciójára. Mindegyik ismétlődő egységben három konzervatív régiót (A, B, C) találunk. Az A és C szubdomén egyenként képes aktiválni a kalpain, míg a B régió önmagában inhibitor hatású.

Munkám során előállítottam a kalpasztatin A és C szubdoménjének különböző hosszúságú analógjait, azzal a céllal, hogy az enzim aktiválásához szükséges és elégséges legrövidebb epitópot megtaláljuk. A szintézis során Fmoc^t/Bu technikát alkalmaztam Rink-amid gyantán. Az alkalmazott hasítható „tűhegy” módszer segítségével egy időben, parallel szintézissel készültek el a peptidok. Korábbi kísérletek igazolták, hogy a maximális aktiváló hatást az A és C szubdomén 75 μM koncentrációjú, 1:1 arányú keverékével lehet elérni. Hogy a fragmensek aktiváló hatását összehasonlíthassuk a teljes hosszúságú peptidkével, minden fragmenst négy (10, 25, 50, 75 μM) koncentrációban vizsgáltunk meg. A mérések során az egyik peptidből mindig a teljes hosszúságút adtuk a reakcióelegyhez 75 μM koncentrációban, a vizsgált fragmenst pedig az említett koncentrációkban. A kapott eredményeket a teljes hosszúságú peptiddeklrel elérhető maximális aktiválás százalékában vizsgáltuk.

Az A szubdomén fragmensei közül a 14 aminosav hosszúságú nem acetilezett, és a 10 aminosav hosszúságú acetilezett peptidok aktiváló hatása is meghaladta a teljes hosszúságú peptiddeklrel elérhető mértéket. A 12 aminosav hosszúságú acetilezett peptid sokkal kevésbé mutatkozott hatásosnak, mint az előző kettő. A 14 aminosav hosszúságú acetilezett peptid is rendelkezett a teljes hosszúságú szubdoménnel elérhető aktiváló hatással. Az összes többi peptid aktiváló hatása elmaradt a teljes hosszúságú szubdoménétől. A C szubdomén esetében a legrövidebb, még kellő aktiváló hatással rendelkező analógnak a 14 aminosav hosszúságú peptid bizonyult.

Egy új antimitotikus ágens kölcsönhatása kalmodulinnal : szerkezeti és funkcionális vizsgálatok atomi és molekuláris szinten

Horváth István V. évf. vegyész

MTA SZBK Enzimológiai Intézet

Témavezető: Dr. Ovádi Judit egyetemi m. tanár

Az intracelluláris Ca^{2+} -szint szabályozása fontos szerepet játszik a sejtek közötti információ-áramlásban. A nyugalmi állapotban szokásos alacsony koncentráció hormonális vagy elektro-mos jelek hatására jelentősen megnövekedhet, és így alapvető funkciók változhatnak meg. Ez a folyamat gyakran nem közvetlenül, hanem különböző receptorok közvetítésével megy végbe. Az intracelluláris Ca^{2+} -receptorok közül az eukarióta sejtekben mindenhol előforduló kalmodulin (CaM) elsődleges jelentőségű. Ez az egyetlen hosszú polipeptidláncból álló kis-méretű savas fehérje négy kalciumkötőhelyet tartalmaz. A kalcium bekötődése jelentős konformációváltozást idéz elő, hidrofób régiók kerülnek felszínre, amelyek szükségesek ahhoz, hogy a CaM célfehérje kölcsönhatás létrejöhön, és ezáltal a legkülönbözőbb CaM-függő folyamatokat szabályozza. A CaM antagonistái többféle különböző vegyületcsoportba sorolhatók, ám valamennyiük közös jellemzője, hogy a fehérje C-terminális hidrofób zsebébe kötődve kompetitív, nem szelektív módon gátolják a célfehérjék bekötődését. A közelmúltban az Enzimológiai Intézetben kimutatták, hogy az ismert kemoterápiában alkalmazott ágensek, a vinblasztin és a vinkrisztin, antimitotikus hatásukon túlmenően anti-CaM aktivitással is rendelkeznek, ugyanakkor származékuk, a KAR-2, megtartva az antimitotikus hatást, nem mutat anti-CaM aktivitást.

Feladatom a KAR-2-nek a CaM-hoz való kötődését atomi és molekuláris szinten, a CaM-modulált folyamatokra kifejtett hatásait pedig fehérje szinten jellemezni. Céлом eléréséhez az Enzimológiai Intézet által biztosított infrastruktúra, másrészt az ELTE TTK intézetei nyújtottak lehetőséget: így az NMR vizsgálatokat Perczel professzorral (Szerves kémiai Tsz.), az N¹⁵ rekombináns CaM előállítását Nyitrai professzorral (Biokémiai Tsz.), a kristályszerkezeti vizsgálatokat Harmat Veronikával (Elmélet Kémiai Tsz.) kollaborációban végeztük. A szerkezeti, kötődési és funkcionális vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a KAR-2 molekula bár hasonló affinitással kötődik a kalmodulinhoz, mint a vinblasztin, kötőhelye nem a fehérjék megkötésért felelős C-terminálisban található, hanem az N-terminálisban. A bekötődő KAR-2 molekula szerkezetváltozást indukál, amelynek révén a célfehérjék illetve más antagonisták kötődése részlegesen gátlódik, így a CaM képes kifejteni moduláló hatását a CaM-E-KAR-2 terner komplexen belül.

D-aminosavak hatása az ellenanyag-felismerésre egy MUC2 peptidepitóp lebegő régiójában

Iván Dóra IV. évf. kém.tan.

ELTE Szerves Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Uray Katalin tudományos főmunkatárs

A MUC2 glikoproteinek fontos szerepet töltenek be a szervezetben. A vastagbél, vékonybél és a légutak nyálkahártyája termeli felületük nedvesen tartására és védelmére. Rákos esetben az oldalláncok megrövidülnek és ritkábban helyezkednek el a fehérjeláncon, ezáltal a fehérjegerinc hozzáférhetővé válik az immunrendszer számára.

Munkám során feladatomból volt olyan, a MUC2 specifikus MAb 996 ellenanyag ¹⁸PTGTQ²² epitópját tartalmazó peptidek előállítása, melyeket a) az ellenanyag hatékonyan felismer, és b) amelyek ellenállóak az enzimhatásokkal szemben.

Előállítottam a ¹⁵TPTPTGTQTPT²⁵ MUC2 peptidet, melyet az N-, illetve C-terminális lebegő régióiban D-aminosavak szubsztitúciójával módosítottam (tptPTGTQTPT, TPTPTGTQTpt, tptPTGTQTpt). Az eredmények alapján elkészítettem a tPTPTGTQTpt és tpTPTGTQTpt peptideket is. Ilyen vizsgálatok eredményeit az irodalomban még nem közölték.

Kompetitív ELISA kísérletek azt mutatták, hogy a C-terminálison történő D-aminosav szubsztitúció nem változtatja meg a peptidek MAb 996 felismerését, ezzel szemben az N-terminálison legfeljebb két aminosav helyettesíthető anélkül, hogy csökkenne a kötődés erőssége.

Enzimatisz stabilitásvizsgálatok során megállapítottuk, hogy a mindkét terminálisán D-aminosavval szubsztituált peptid kivételével a szérumból és/vagy a lizoszóma preparátumból bontotta a peptideket.

Kutatásaink alapján megállapítható, hogy további biológiai vizsgálatokhoz a tPTPTGTQTpt és tpTPTGTQTpt peptidek kerülhetnek felhasználásra.

Cellulázok aktivitásmérésének vizsgálata

Kiss András László V. évf. biomérnök

BMGE Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Szengyel Zsolt tudományos munkatárs

A cellulóz lebontása napjaink egyik alternatívája növekvő energiaigényeink kielégítésére megújuló energiaforrásokból. Ez a nyersanyag szinte kifogyhatatlan mennyiségben áll rendelkezésre, így energiaforrásként történő felhasználása alacsony ára miatt gazdaságos. A cellulóz hidrolíziséhez számos enzim összehangolt munkájára van szükség. Ennek következtében nem meglepő, hogy a celluláz aktivitás mérésére számtalan módszer létezik és majdnem minden kutatócsoport a saját kidolgozott módszerére esküszik, mely nagyon megnehezíti irodalomban publikált aktivitás értékek összehasonlítását.

Az enzimrendszert három csoportra bontják: Endoglükánázok (EG), Cellobiohidrolázok (CBH) és β -glükozidáz. A kutatócsoportok többsége és az aktivitásmérés csak az EG-okkal és a CBH-okkal foglalkoznak, mivel a β -glükozidáz nem része szorosan a cellulázoknak, az általuk termékként képzett cellobiózt hidrolizálja glükózzá. Ez a meglátásmód ma már elavultnak nevezhető, hiszen a celluláz aktivitásmérésekor, a szűrőpapír lebontó képesség (Filter Paper Activity, FPA) meghatározásakor DNS reagenst alkalmaznak, amely nem tesz különbséget a cellobióz és glükóz molekulák között, holott a cellobióz molekulatömege 342 g/mol, a glükózé pedig 180 g/mol, válaszjelük a reagenssel pedig azonos.

Munkám során extra β -glükozidáz adagolása mellett vizsgáltam a celluláz aktivitást konstans EG és CBH koncentrációk mellett, majd mérési eredményeim validálására HPLC-vel is ellenőriztem a kritikus mérési pontokon a cellobióz és glükóz koncentrációját. Az eredmények egyértelműen tanúsítják, hogy a DNS reagenssel történő mérés nem kellően pontos a reagens glükózzal történő kalibrációjakor, valamint a reakció során a felszaporodó cellobióz inhíbeálja az EG-okat és a CBH-okat.

A későbbiekben az aktivitásmérés során figyelembe kell vennünk a cellulázok β -glükozidáz aktivitását is.

Celluláz enzim előállítás Trichoderma reesei RUT C30 fermentációjával alternatív szubsztráton

Kozma Krisztina V. évf. biomérnök

BMGE Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Réczey Istvánné egyetemi docens, Szijártó Nóra doktoráns

TDK munkám során a *Trichoderma reesei* fonalagomba RUT C30-as mutánsának celluláz enzim termelését követtem nyomon rázatott lombikos fermentációval. A tenyésztés során ipari illetve mezőgazdasági üzemben keletkező mellékterméket illetve hulladékot használtam fel a táptalaj kiegészítéseként. Szénforrásként Solka Floc helyett OCC (Old Corrugated Cardboard) hullámpapír hulladékot alkalmaztam, tápsó kiegészítésként pedig szeszgyári és élesztőgyári vinasz (besűrített szeszgyári illetve élesztőgyári moslék) alkalmazhatóságának feltételeit teszteltem. A költségek csökkentésének érdekében vizsgáltam egyéb kiegészítő anyag- monoammónium -foszfát (MAP)- szükségességét is. Kísérleteim során kiderült, hogy mind a szeszgyári mind az élesztőgyári vinaszt lehet alkalmazni tápsó forrásként celluláz fermentáció során.

Munkám során a következő kérdésekre kerestem a választ:

- a szeszgyári vagy az élesztőgyári vinasz alkalmasabb a táptalaj sóforrás kiegészítéseként,
- milyen koncentrációban kell alkalmazni a két különböző eredetű vinaszt a maximális enzimaktivitás eléréséhez,
- szükséges-e egyéb foszfátforrás hozzáadása a táptalajhoz.

A mért maximális enzimaktivitások alapján megállapíthatjuk, hogy a kontrollként, Mandels által optimalizált sókeverék helyettesíthető élesztőgyári vinasszal, valamint az optimális Solka Floc szénforrás hullámpapír hulladékkal kiváltható.

A flagellinmolekula rendezetlen terminális régióinak szerepe az alegységek kölcsönhatásaiban

Muskotál Adél okl. környezetmérnök, Sebestyén Anett okl. környezetmérnök

VE Fizika Tanszék

Témavezető: Dr. Vonderviszt Ferenc egyetemi docens

A baktériumok flagellumok segítségével mozognak (1). A flagellumok egy, a sejtmembránba ágyazódó molekuláris motorból és a hozzá kapcsolódó 5-10 μm hosszúságú helikális filamentumból állnak, amelynek alegységei a flagellin fehérjék. A flagellin monomerek spontán módon képesek összeállni a natívval megegyező szerkezetű filamentumokká. Munkánk alapvető célja a flagelláris filamentumok önszerveződésének háttérben álló molekuláris mechanizmusok feltárása.

A filamentumok külső részének szerkezetét röntgendiffrakciós mérések révén már atomi precizitással ismerjük (2), a belső rész felépítéséről azonban keveset tudunk. A Salmonella typhimuriumból származó flagellinmolekula terminális régiói monomer állapotban rendezetlenek. A feltételezések szerint ezek a régiók vesznek részt a filamentumok belső csatornájának felépítésében, s fontos szerepet játszanak az önszerveződő képesség szabályozásában. Arra kerestünk választ, hogy a szomszédos flagellin alegységek N- és C-terminálisai miként alakítják ki a belső rész szerkezetét.

Munkánk során limitált proteolízis segítségével távolítottuk el a flagellinmolekula rendezetlen terminális régióinak különféle méretű szegmenseit: az N-terminálisról 19 (49kDa-os fragmentum), a C-terminálisról 33 (48kDa-os fragmentum) aminosavnyi részt. A terminális régiók teljes elemésztésével egy kompakt szerkezetű 40kDa-os fragmentumot is előállítottunk. A keletkező fragmentumokat FPLC ioncserélő kromatográfiával tisztítottuk, fluoreszcens festékkel festettük és fluoreszcencia rezonancia energiatranszfer módszerével vizsgáltuk polimerizációs képességüket. Eredményeink arra utalnak, hogy a szomszédos flagellin alegységek N- és C-terminális régiói egymásba fonódó α -helikális kötegeket alkotva építik fel a filamentumok belső részének szerkezetét.

1. K. Namba és F. Vonderviszt (1997) *Quart. Rev. Biophys.* 30, 1-65.

2. F. A. Samatey, és mts. (2001) *Nature* 410, 331-337.

Trichoderma harzianum izolátumok kitináz enzim termelésének vizsgálata szilárd fázisú fermentáció alkalmazásával

Nagy Viviana V. évf. biomérnök

BMGE Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Szakács György tudományos főmunkatárs

A kitin a természetben a cellulóz, hemicellulózok és a lignin után a legnagyobb mennyiségben előforduló megújuló természetes anyag. Baktériumokban, gombákban, apró tengeri állatokban és rovarokban is előfordul. A kitint, az N-acetil-D-glükózamin (NAGA) homopolimerjét az iparban elsősorban mono- ill. oligoszacharidja miatt hasznosítják. Az NAGA fontos vegyület a gyógyszeripar számára, az élelmiszeriparban édesítőszerként alkalmazzák.

A kitinbontó enzimek és kitináz termelő antagonistá fonalasgombák a mezőgazdaságban is alkalmazhatóak, biokontroll szerként. A *Trichoderma* nemzetségbe tartozó fonalasgombák közül elsősorban a *Trichoderma harzianum* fajra jellemző az, hogy növénypatogén gombákon képes elősködni, különböző hidrolitikus enzimeivel segítségével károsítja a növénypatogén gomba sejtfalát. Ezért feltételezhető volt, hogy ezek a törzsek sok sejtén kívüli (extracelluláris) enzimet termelnek.

A TDK munkám során ezen feltételezésből kiindulva mintegy 40 *Trichoderma harzianum* izolátum enzimtermelését vizsgáltam szilárd fázisú fermentáció (SSF) alkalmazásával.

A *Trichoderma harzianum* izolátumok szűrővizsgálatát 3 és 5 napos fermentációkban valósítottam meg. Táptalajként 4,5 g búzatorpa és 0,5 g kitinpor sóoldattal nedvesített keverékét használtam. Az eredmények alapján a legjobban termelő TUB F-927-es törzssel fermentációs táptalaj valamint idő optimalizálást végeztem, ill. a termelt kitináz működésének hőmérséklet és pH optimumát is meghatároztam.

Az optimalizáló kísérletek során vizsgáltam a *T. harzianum* TUB F-927 törzs szaporító táptalajának optimális nedvességtartalmát, a pótlólag adagolt C-, N-, valamint P-források hatását és különböző mezőgazdasági melléktermékek szubsztrátként való alkalmazhatóságát.

A magasabb kitináz aktivitás eléréséhez a kitin, mint induktor nélkülözhetetlennek bizonyult. Az enzimtermelést az alkalmazott szerves és szervetlen N-források közül az ammónium ion befolyásolta pozitívan, a P-forrásnak nem volt szignifikáns hatása. A kitináz enzim működésének hőmérséklet optimuma 55°C-nak, pH optimuma 4,5-nek adódott.

A további kísérleteket együttműködésben végezzük a Regional Research Laboratory, CSIR, Trivandrum, India kutatóhellyel.

Szignifikáns különbségek szérumból és folliculus folyadék fehérjeprofiljában hormonkezelésen átesett nők esetén

Rezeli Melinda V. évf. biológia-kémia

PTE Analitikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Kilar Ferenc egyetemi tanár

A folliculus folyadék a folliculogenezis során keletkezik; részben a granulosa sejtek szekréciójának terméke, részben pedig a théca sejtek kapillárisaiból átszűrődő anyagokat tartalmaz. A folliculus folyadék összetételét tekintve hasonlít a vérszérumból.

Jelen dolgozatban 21 speciális hormonkezelésen átesett nő folliculus folyadékát és vérszérumát hasonlítottuk össze kapilláris zónaelektroforézis technikát alkalmazva.

A kapilláris zónaelektroforézis méréseket CRYSTAL CE SYSTEM model 310 készüléken végeztük, melyet BISCHOFF LAMBDA 1000 UV/VIS detektorhoz csatlakoztattuk. 51 cm effektív hosszúságú, 50 μ m belső átmérőjű kezeletlen kapillárisot használtunk, a háttéreltrolit 20mM Tris-borát puffer volt. A detektálás 200nm-en történt. Az adatgyűjtéshez és feldolgozáshoz az Axxiom Chromatography 717 Series Data System (Moorpark, CA, USA) programot használtuk.

A mérési eredmények alapján szignifikáns különbség tapasztalható az azonos személytől származó minták elektroforetikus mintázatában. Az elektroferogramok az α_1 -globulin és a γ -globulin frakció csökkenését mutatják a folliculus folyadékban a vérszérummal összehasonlítva. A statisztikai kiértékelés során a Pearson korrelációs együtthatót használtuk, amely alkalmas lehet a biológiai minták között fennálló különbségek egyszerű leírására.

A human filaggrin epitópjainak vizsgálata Rheumatoid Arthritisben (RA) szenvedő betegek szérumában

Szabó Tímea V. évf. kém. tan., Tóbi Rita IV. évf. kém. tan.

MTA-ELTE Peptidkémiai Kutatócsoport

Témavezető: Dr. Magyar Anna tudományos főmunkatárs, Dr. Brózik Márta tudományos munkatárs

A rheumatoid arthritis (RA) krónikus, progresszív ízületi gyulladás, melynek korai kimutatása és kezelése nem megoldott. A betegség kialakulása során - napjainkig kevésbé ismert okok miatt - saját fehérjék ellen termelődnek autoantitestek. Ilyen saját fehérje a 37-40 kDa molekulatömegű filaggrin. E fehérjével reagáló immunoglobulin az AFA (anti-filaggrin antitestek). Újabb adatok szerint a filaggrin antigenitását olyan peptidszakaszok felelősek, melyekben az argininből – peptidil arginin deimidáz hatására - kialakult citrullin (deiminált arginin) van jelen.

Célunk azon legrövidebb filaggrin epitópok azonosítása, melyeket még az AFA antitestek felismernek. Munkánk során, irodalmi adatok alapján kiválasztott (Schellekens G.A. és mtársai, J.Clin.Invest. 1998), a ³⁰⁶SHQESTRGRSGRSGR³²⁴ - 19 aminosavból álló - filaggrin peptid arginin helyett citrullint tartalmazó variánsait, valamint rövidített analógiát állítottuk elő tühegyen végzett parallel peptidszintézis módszerével. Az ELISA kísérletekben RA-s betegek és egészséges véradók szérumában e peptidok segítségével vizsgáltuk az AFA jelenlétét. Adataink szerint az a peptid, melyben a 312-es arginint citrullinnal (X) helyettesítettük kötődik a legjobban az RA-s betegek szérumában található antitestekhez. A peptidben további argininek szisztematikus helyettesítése citrullinnal nem növeli a kötődést. Az N-terminálison történő rövidítés esetében a TXGRSGRSGRSGR szekvenciájú peptid mutatja a legnagyobb aktivitást. Ennek az epitópnak a C-terminális felőli rövidítése során kapott TXGRS pentapeptid a legrövidebb, még antigén felismerő tulajdonsággal bíró szakasz.

Szilárdfázisú peptidszintézis módszerével nagyobb mennyiségben előállítottuk a kötődési vizsgálatok eredményei alapján kiválasztott és az N- ill. C-terminálisán cisztein tartalmazó szerkezet azonosított (MS, HPLC) származékokat. Későbbi kísérleteink során ezeket a származékokat kívánjuk felhasználni - az ELISA mikrotitrációs lap-hoz kovalens kötéssel rögzített állapotban – egy, a RA korai kimutatására alkalmas rutindiagnosztikai módszer kifejlesztéséhez.

Folding-vizsgálatok egy homotrimer enzimes család esetében

Szerző: Takács Enikő V. évf. vegyész

MTA-SZBK Enzimológiai Intézet

Témavezető: Dr. Vértessy Beáta tudományos tanácsadó

Minden önálló életre képes szervezetben jelen van a dezoxiuridin-trifoszfát nukleotidohidroláz (dUTPáz) enzim, a preventív DNS javítás fontos tényezője. Az enzim prokarióta illetve eukarióta élőlényekben található homotrimer formáinak oligomer szerveződésében szerepet játszó alegység kölcsönhatások jellege lényegesen különbözik egymástól. Ezen eltérés a dolgozat alapjául szolgáló hipotézis szerint hatással van hatással a fehérjék kitekeredését illetve betekeredését befolyásoló kölcsönhatásokra is. Vizsgálataimat több módszer (mikrokolorimetria, fluoreszcencia, és cirkuláris dikroizmus spektroszkópia, analitikai gélszűrés) alkalmazásával a prokarióták és eukarióták egy-egy reprezentáns képviselője, a *Drosophila melanogaster* (ecetmuslica), valamint az *Escherichia coli* baktérium által termelt dUTPáz-okon végeztem.

Az eredmények alapján a következőket állapítottam meg:

1. A Mg^{2+} ion hatására kismértékben, de határozottan megnő az *Drosophila* dUTPáz hődenaturációval szemben mutatott stabilitása, az *E. coli* dUTPáz esetében viszont a fémion (Mg^{2+}) nem okozott változást. Az irodalomban először mutattam meg, hogy a Mg^{2+} kétértékű fémion az eukarióta *Drosophila* dUTPáz enzim szerkezeti kofaktora.
 2. Szubsztrátanalógok (dUMP, dUDP, dUPNPP) hozzáadása befolyásolta az eukarióta enzim szerkezeti stabilitását, míg a prokarióta dUTPáz-ét nem. Ebből arra következtetek, hogy a szubsztrátanalógok által előidézett konformáció-változás a két enzimnél legalábbis részlegesen eltérő.
 3. Mind a kémiai, mind pedig a hődenaturáció bizonyította, hogy a bakteriális dUTPáz szerkezeti stabilitása lényegesen nagyobb, az eukarióta dUTPáz-énál. Ezt a különbséget valószínűleg a bakteriális dUTPáz alegységei közötti nagyszámú hidrofób kölcsönhatás okozza.
- A trimer fehérje monomer alegységekre való stabil disszociációját az oldatfázisban, az extrém kísérleti körülmények ellenére sem sikerült elérni. A trimer szerveződés még a hődenaturáció folyamán is megmarad, a fehérje trimer egységként tekeredik ki.

A fiziológias anionok szabályozó hatása a foszfoglucéraz kináz aktivitására és stabilitására

Varga Andrea V. évf. vegyész

MTA SZBK Enzimológiai Intézet

Témavezető: Kazinczyiné Dr. Vas Mária tudományos tanácsadó

A foszfoglucéraz-kináz enzim két szerkezeti doménből álló tipikus kináz. Komplex kinetikai viselkedése már régóta ismert, amelyet a domének molekulán belüli relatív elmozdulásával hoztak összefüggésbe. Néhány, szabályozó szerepre alkalmas, fiziológias körülmények között jelen lévő anion (pirofoszfát, citrát, foszfát) hatását vizsgáltam az enzim működésére és szerkezeti stabilitására. Vizsgálataim alapján az alábbi megállapítások tehetők:

1. Kinetikai vizsgálatokból megállapítottam, hogy ezen anionok a fiziológiához hasonló koncentrációban specifikusan gyorsítják az enzimreakciót, ami fiziológias szabályozó szerepük mellett szól.
2. Az egyensúlyi kötődésvizsgálatokból és a kinetikai gátláskísérletekből kapott kötődési illetve gátlási állandók jó egyezéséből az következik, hogy az anionok elsődleges kötőhelye azonos a gátló kötőhellyel, és a kötődés jóval gyorsabb, mint maga az enzimreakció.
3. A kinetikai adataim arra is utalnak, hogy a korábbi feltételezéssel szemben két gátló kötőhely is létezhet az enzim molekulán (pl. kötődhet anion egyidejűleg mindkét szubsztrátkötőhelyen). Analízisem szerint a két gátlóhely nem független egymástól, hanem kooperatív módon együttműködnek.
4. A vizsgált anionok a szubsztrátokhoz hasonló módon stabilizálják az enzim szerkezetét. Ez a stabilizáló hatás, valamint az anionok kötődési erőssége (K_d) és gátló hatása (K_i) egyértelmű összefüggésbe hozható az anionok töltésével (pirofoszfát > citrát > foszfát), és azonos sorrendet követ.
5. A szerkezeti adatok molekuláris grafikai analízise arra utal, hogy a legerősebb anionkötőhely azonos a szubsztrát 3-foszfoglucéraz kötőhelyével, és az anion enzimmel való kölcsönhatása a szerkezeti részletek szintjén is hasonló a szubsztrátéhoz, de az érintkezés valamivel kisebb számú kölcsönhatáson keresztül valósul meg.

Vizsgálataim tehát a PGK példáján keresztül felvetik annak a lehetőségét, hogy a fiziológián előforduló többértékű anionok szabályozhatják más, anionos szubsztrátokat átalakító enzimek működését is, továbbá, szubsztrátjaik távollétében azok fehérje-szerkezetét is nagymértékben stabilizálhatják.

A p25, egy új fehérjecsalád első tagjának jellemzése

Vincze Orsolya V. évf. vegyész-kém.tan.

MTA SZBK Enzimológiai Intézet

Témavezető: Dr. Ovádi Judit tudományos tanácsadó

Az eukarióta sejtek vázának egyik fő alkotóeleme a tubulin heterodimérekkel álló mikro-tubulus (MT), mely a sejtben igen sokrétű funkció ellátására képes. A MT-okhoz sokféle pro-teín kötődhet. Ezek stabilizálják/destabilizálják a MT-okat, illetve azok irányított mozgását végzik. Sokkal kevésbé ismertek a MT-okkal dinamikus kölcsönhatásokat létesítő ún. citoplazmatikus fehérjék. Ez a kötődés szerkezeti ill. funkcionális változásokat idézhet elő a kölcsönható fehérjékben, amelyek fiziológias szempontból fontosak lehetnek, pl. a kötődő enzimet szabályozzák, vagy aberráns MT-ok képződéséhez vezetnek, melyek végső soron patológias elváltozásokat, neurodegenerációt (pl.: Alzheimer-, Parkinson kórt) okoznak. Ilyen citoplazmatikus fehérje valószínűleg a p25 is, egy újonnan felfedezett agyspecifikus fehérje, melynek a mikrotubuláris rendszerre kifejtett hatását az Enzimológiai Intézetben mutatták ki a közelmúltban.

Munkám célja a p25 fehérje szerkezetének, valamint a tubulinnal / MT-al való kölcsönhatásának vizsgálata volt. CD spektroszkópiával kimutattam, hogy a p25 nagymértékben rendezetlen szerkezetű, sem a különféle sók, sem a pH nem befolyásolja, ellenben a trifluoretanol képes jelentősen megnövelni a fehérje a-hélix tartalmát. A p25 kötődése a tubulinhoz karakterisztikus CD differencia jelet indukál, és a maximális kölcsönhatás eléréséhez szubsztöciometrikus mennyiségű p25 is elegendő. Ezen kívül turbidimetriás mérések igazolták, hogy a p25 *in vitro* képes tubulin aggregációt okozni, viszonylag alacsony összfehérje koncentráció esetén is. Limitált proteolízissal, ill. szintetikus fragmenseket alkalmazva leszűkítettem a kölcsönhatásért felelős kötő régió helyét a tubulinon belül egy 36kDa-os fragmensre. A p25/tubulin kölcsönhatás specifitását vizsgálva kimutattam, hogy a p25 GTP függő módon fejti ki hatását, azaz a GTP meggátolja a p25 kötődését a tubulinhoz. Ez arra utalhat, hogy *in vivo* a GTP szint befolyásolhatja, hogy a p25 fiziológias (patológias) hatása dominál-e. A különböző gén és fehérjebankok vizsgálatokor kiderült, hogy a p25 nem mutat homológiát egyetlen eddig leírt fehérjével sem. Nukleinsav szinten viszont eddig 7, a marha p25-el igen magas homológiát mutató szekvencia ismert, ami arra enged következtetni, hogy az általam vizsgált fehérje egy új fehérjecsalád első tagja. Fehérje szinten egyedül az általunk marha agyból izolált p25 ismert és vizsgált. A fehérje atomi szintű szerkezetének vizsgálatához fehérje egykristályokat állítottam elő a p25-ből.

Synthesis and biological activity of a 17-oxa-D-homo-androstene derivative

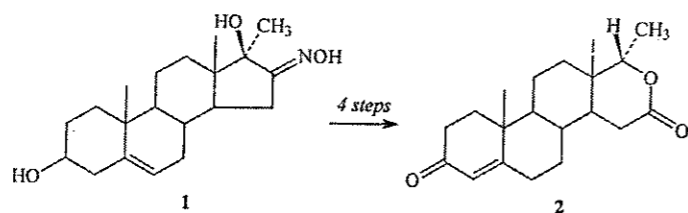
Zorana Zrnčić, 5th year student of Chemistry

Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad,

Supervisors: Prof. Katarina Penov Gaši, Ph. D. and Srđan Stojanović, M. Sc.

The facts that androgens are involved in the etiology of many human diseases, as well as that natural steroids exhibit a number of shortcomings in their therapeutic application, have prompted intensive research in the domain of preparation and application of antiandrogens, as the substances that block biological activity of androgens, so that they are administered in therapy of androgen-dependent diseases. On the other hand, it is known that the presence of conjugated bonds in the A and/or B rings of steroid molecules as a lactonic function, represents one of significant factors that contribute to the enhancement of antiandrogenic activity^{1,2}.

This work describes the synthesis of 17-oxa-D-homo-androstene derivative 2, possessing both of the above structural characteristics.



Studies of biological activity showed that compound 2 exhibits inhibitory activity versus aromatase enzyme, whereby the IC_{50} value amounts to 0.25 mmol/dm^3 .

References:

1. Penov Gaši, K., Stanković, S., Csanádi J., Durendić, E., Sakač, M., Medić-Mijačević, Lj., Arcson, O., Stojanović, S., Andrić, S., Molnár-Gábor, D., Kovačević, R., *Steroids* 66 (8), 645 (2001).
2. S. Graham-Lorence, B. Amarreh, R. E. White, J. A. Peterson, E. R. Simson, *Protein Sci.* 4, 1065 (1995)

Motorolajok sűrűdás-csökkentő hatékonyságának vizsgálatára használt mérési módszer továbbfejlesztése.

Bubálik Márk V. évf. vegyészmérnök

VE, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék

Témavezető: Dr. Bartha László egyetemi docens

A csúcstechnológiájú motorolajok fejlesztési tendenciáját, mint az a vegyipar és rokon ágazatokban is jellemző, az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások és törekvések határozzák meg. A károsanyag kibocsátás (CO_2 , CO, SO_x , NO_x) csökkentésének érdekében elsősorban csökkenteni kell az elégetett motorhajtóanyag mennyiségét, mindemellett a közeljövőben radikálisan csökkenteni kell a kén-oxidok (SO_x) kibocsátásának a mértékét is. A motorolaj viszkozitásától jelentős mértékben függ a járművek alkatrészeinek sűrűdéséből adódó mechanikai vesztesége, ami csökkenti a motor hasznos teljesítményét és növeli az üzemanyag fogyasztást, így közvetve a jármű károsanyag emisszióját. Ennek következtében az üzemanyag-takarékos, kis sűrűdési ellenállást biztosító, a korábbi gyakorlattal szemben kisebb kén tartalmú vagy kénmentes adalékok fejlesztése a korszerű motorolajok fejlesztésének napjainkban egyik legfontosabb területe.

A dolgozat célja olyan laboratóriumi hatásvizsgálati módszer kifejlesztése (volt), amellyel a kívánalmaknak megfelelő pontossággal lehet motorolaj adalékok sűrűdési- és kopási tulajdonságait meghatározni. A szabványos Stanhope-Seta típusú ún. négygolyós sűrűdési- és kopási tulajdonságok meghatározására szolgáló berendezés és mérési módszer továbbfejlesztését tűztük ki célul. A fejlesztés első szakaszában a berendezés számítógéppel történő összekapcsolását és a számítógéppel történő digitális adatfeldolgozásra szolgáló szoftver kialakítását végeztük el. A fejlesztés második részében főként molibdénnel modifikált poliizobutilén-poliszukcinimid adalékok felhasználásával készített motorolaj kompozíciók sűrűdés- és kopás-csökkentő hatékonyságát vizsgáltuk kis és közepes terheléstartományban. Vizsgáltuk a különböző készülékialakítások mérési érzékenységét, felhasználhatóságát és pontosságát. A sűrűdési együttható meghatározásánál egy teljesen új, eddig még nem alkalmazott mérési technikát alakítottunk ki. Ennek segítségével a sűrűdési együttható mérése során az érzékelő berendezés elmozduló alkatrészeinek sűrűdését kiküszöböltük, így a sűrűdési együttható meghatározása pontosabbá vált. Mérési módszert alakítottunk ki a sűrűdési folyamatok során fejlődött hő által okozott hőmérsékletnövekedés regisztrálására és jellemző értékelőszámának meghatározására. Vizsgálataink eredményeként meghatároztuk a sűrűdési együttható és a sűrűdés során fejlődött hőmennyiség okozta hőmérséklet növekedés mérésén alapuló módszerek ismételtetését, hibahatárát.

Gumi-bitumen kompozíciók előállítás és vizsgálata

Buda Botond V. évf. környezetmérnök

VE Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék

Témavezető: Dr. Deák Gyula egyetemi docens

Magyarországon gyártott bitumenekből és különböző szemcseméret eloszlású gumiőrlemények felhasználásával gumi-bitumen kompozíciókat állítottam elő. Kísérleteimben kémiai és a mechano-kémiai eljárások összekapcsolásából álló technológiát alkalmaztam. Egy kisebb, majd egy méretnövelt, szakaszos reaktorban állítottam elő a gumibitumeneket. Különböző (desztillációs, illetve fúvatott) bitumeneket alkalmaztam. Vizsgáltam, hogy az útépitésben használt bitumen-modifikáló szerek kiválthatók-e használt gumibroncsból származó gumiőrlemények alkalmazásával. Tanulmányoztam a gumiőrlemények szemcseméretének, valamint előállítási körülményeitől függő felületi tulajdonságainak hatását a kompozíciók jellemzőire.

Következtetéseimet az elasztomerrel és plasztomerrel módosított útépitési bitumenek ütügyi előírásai alapján vontam le. Megállapítottam, hogy a technológia alapvető követelménye a mechano-kémiai diszpergálás alkalmazása, tisztán kémiai degradálással nem lehetett megfelelő tulajdonságú gumibitument előállítani.

A gumibitumenek rugalmas tulajdonságait az úgynevezett rugalmas visszacsavarodás módszerével vizsgáltam. Arra a következtetésre jutottam, hogy a gumibitumenek jellegzetes viszkoelasztikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Az alkalmazott alapanyagokkal és eljárással sikerült a bitumenek új, a felhasználás szempontjából előnyös tulajdonságú változatait előállítani.

Ásványi alapú katalizátorok aktivitásának vizsgálata szerves szintézisekben

Hegedűs Adrienn V. évf. vegyészmérnök
 BMGE Szerves Kémiai Technológia Tanszék
 Témavezető: Dr. Hell Zoltán egyetemi docens

Napjaink szerves kémiai kutatásainak egyik fő iránya olyan új katalizátorok illetve reagensek keresése, amelyek aktívabbak, szelektívebbek, esetenként újra felhasználhatóak, egyszerűbben kezelhetők, és kevésbé terhelik a környezetet, mint egyes hagyományos katalizátorok. Az elmúlt években egyre nagyobb jelentőségűvé vált a különböző ásványi alapú katalizátorok használata. Ennek oka ezen anyagok számos előnye. Környezetkímélők, nincs szükség semlegesítésre, a katalizátor a reakció végén egyszerűen kiszűrhető a reakcióelegyből, a kiszűrt anyag gyakran többször újra felhasználható. Olcsók, mivel (részben módosított) természetes anyagok, és nem mérgezőek, magas aktivitást és szelektivitást érhetünk el viszonylag enyhe körülmények között. Üreges szerkezetük miatt a reakciók sok esetben jelentős regio- illetve sztereoszelektivitással játszódnak le.

Munkám során az Ersorb (E) márkanévű zeolit szerkezetű molekulaszűrő adszorbens felhasználhatóságát vizsgáltam különböző víz- illetve sósavkilepéssel járó szerves kémiai reakciókban. A célkitűzés elsősorban nem egy reakció optimalizálása volt, hanem áttekintő képet akartam nyerni arról, hogy az anyag milyen területeken alkalmazható.

Elsőként szabad aminosavak acilezését vizsgáltam különböző alifás és aromás savkloridokkal ammóniával módosított Ersorb (EA) jelenlétében. Alifás savkloridok esetén gyenge termelések adódtak, aromás savkloridokkal azonban a megfelelő N-acil származékok jó termeléssel keletkeztek.

Aromás karbonsavak és β -aminoalkoholok reakciójában a 4 Å pórusméretű Ersorb (E4) jelenlétében egy lépésben 2-szubsztituált oxazolinszármazékokat állítottam elő jó termeléssel.

Munkám során eljárást dolgoztam ki aromás karbonsavnitrilek előállítására. Szubsztituált benzoximokból E4 jelenlétében oldószer nélkül mikrohullámú besugárzás hatására minden esetben jó termeléssel keletkezett a megfelelő nitril.

Az eredmények mutatják, hogy az Ersorb adszorbens alkalmazásával mindhárom esetben sikerült egyszerű, gyors, környezetkímélő szintéziseket megvalósítani.

Kéntartalmú n-pentán frakciók izomerizálásának és kénmentesítésének vizsgálata egy lépésben

Magyar Szabolcs okl. vegyészmérnök
 VE Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék
 Témavezető: Dr. Hancsók Jenő egyetemi docens

A környezetbarát és humánbiológiailag is kedvező összetételű motorbenzinek gyártásakor nélkülözhetetlenek a kis szénatomszámú (C_5-C_7) izoparaffin frakciók. Ezek napjaink egyik legjobb keverőkomponensei, mivel kis kéntartalmuk mellett nem tartalmaznak aromás szénhidrogéneket és olefineket, nagy az oktánszámuk, kicsi a szenzibilitásuk, továbbá könnyen és tisztán égő vegyületekből állnak.

A kis szénatomszámú izoparaffinok a kőolaj benzínfrakciójában ugyan előfordulnak, de koncentrációjuk nem elég nagy ahhoz, hogy elválasztási műveletekkel kinyerhető mennyiségük kielégítene az irántuk megnyilvánuló és egyre növekvő keresletet. Ezért szükséges a kis szénatomszámú n-paraffinok izomerizálása.

Az Európai Unióban a motorbenzinek kéntartalmát 2005-től a jelenlegi 150 ppm-ről 50 ppm-re csökkentik, de ajánlott és államilag támogatott lesz 10 ppm kéntartalmú motorbenzinek forgalmazása is. Az izomerizátum előállítására alkalmas nagy n-paraffintartalmú frakciók kéntartalma 80 és 150 ppm között változik. A hagyományos fém/zeolit katalizátoron – kedvező izomerizálási feltételek között – a kénmentesítés csak kis mértékű, 10% alatti. Így a keletkező izomerizátum kéntartalma nem elégíti ki még az 50 ppm előírást sem.

A TDK munka legfőbb célkitűzése egy olyan katalizátor (például: fém/ Al_2O_3 , vagy fém/zeolit) kiválasztása volt, amely alkalmas a kéntartalmú komponensek kénmentesítésének és az n-pentán izomerizálásának egy lépésben történő megvalósítására. Ezen kívül célt volt a technológiai paraméterek (hőmérséklet, folyadékterhelés, stb.) termékhozamot és termékminőséget befolyásoló hatásának vizsgálata. Vizsgáltam továbbá a Tanszéken készített Pt/H-Mordenit katalizátorok különböző Pt-tartalmának izomerizációra és kénmentesítésre gyakorolt hatását, és az alapanyag kéntartalmának jelentőségét.

A kísérleti eredményekből megállapítottam, hogy sikerült olyan katalizátort kiválasztani, amely alkalmas kb. 100 ppm kéntartalmú n-pentán frakció izomerizálására és kénmentesítésére egy lépésben. A Tanszéken készített különböző Pt-tartalmú H-Mordenit katalizátorokról megállapítottam, hogy a 0,6%-os Pt-tartalom a legkedvezőbb az izomerizálás, a kénmentesítés, és a krakkreakciók szempontjából.

Adszorpció (föld)gáztisztítási eljárások alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata

Reizner Judit V. *évf. vegyész*

SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kiricsi Imre. *egyetemi tanár*, Dr. Halász János. *egyetemi docens*

A földgázt, mint fosszilis energiahordozót a kőolaj mellett nagy mennyiségben termelik ki és használják fel, elsősorban kommunális célokra, fűtésre. Kisebb környezetkárosító hatása, valamint könnyebb szabályozhatósága miatt előnyösebb a kőolajnál. Összetevőit tekintve elsősorban szénhidrogéneket (főleg metánt) tartalmaz, de a legtöbb helyen termelt földgáz nagy CO₂-tartalommal is rendelkezik. Mivel a szén-dioxid jelentős mértékben csökkenti a gáz fűtőértékét, el kell távolítani. Erre a célra többek között adszorpciót alkalmazhatunk, melynek során fiziszorpció folyamat révén, valamilyen szilárd adszorbens felületén történik a gáz megkötődése.

Munkánk két részből állt. Először azt vizsgáltuk, hogy milyen hatással van az aktiválás hőmérsékletének és idejének változtatása az adszorpcióra, illetve milyen mértékben lehet a CO₂-ot és a CH₄-t adszorpció útján elválasztani egymástól. Ennél a vizsgálatnál CO₂-ot illetve CH₄-t adszorbeáltattunk különböző zeolit adszorbensekre, melyek a következők voltak: Na-A (Ajka), Na-A (Norton), Ca-A, Molsive, Na-X. Az eredmények azt mutatták, hogy nem a regenerálás ideje, illetve hőmérséklete van hatással a folyamatra, hanem sokkal inkább az alkalmazott adszorbens, valamint az adszorbeálandó gáz minősége a meghatározó paraméter.

A vizsgálatok második részében azt tanulmányoztunk, hogy az adszorpció hőmérsékletének változtatása milyen hatással van a gázok nagyvolumenű megkötésére. Itt az a kérdés, hogy melyek azok a körülmények (adszorbens típusa, hőmérséklet), amelynél a metánt nagy kapacitással lehet adszorbeálni, esetlegesen motorhajtóanyagként való felhasználás céljából. Alacsony hőmérsékletű (-70 °C) adszorpciónál jelentős növekedést tapasztaltunk a gázok adszorpciójának mértékében, de a különböző adszorbensek eltérő hatása itt is észrevehető volt. A metán folyékony üzemanyagként való felhasználása céljából végzett kísérletek biztatóak, de a nagy energiaigény miatt még nem alkalmasak a gyakorlati hasznosításra.

Molibdén-komplex tartalmú PIB-poliszukcinimid adalék motorolaj kompozíciókban kifejtett hatásának vizsgálata

Sági Richárd V. *évf. vegyészmérnök*

VE Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék

Témavezető: Dr. Bartha László. *egyetemi docens*

A motorolajok eddigi hazai és nemzetközi kutatási eredményei arra utalnak, hogy új, molibdén tartalmú poliizobutilén (PIB)-poliszukcinimid alapú vegyületek – megfelelő kéndonor adalékok jelenlétében – kiváló kopás- és súrlódáscsökkentő hatással rendelkeznek, mindezek mellett jó detergens-diszpergens hatásúak is. Nem végeztek azonban széleskörű kutatásokat az új kopásgátló, detergens-diszpergens adalékkal legkedvezőbb kölcsönhatásokra képes, kéndonor tulajdonságú partner adalékok kiválasztására. Ilyen vizsgálatok elvégzése viszont az adalék-kompozíciók (package-ek) összetétel optimalizálásának lényeges feltétele. Így kutatómunkám céljaként egy új, molibdén tartalmú PIB-poliszukcinimid adalék motorolaj kompozícióban kifejtett hatásának vizsgálatát tűztem ki. Ennek során – a Tanszéken előállított – molibdén-komplexszel modifikált PIB-poliszukcinimid típusú adalékkal helyettesítettem egy kereskedelmi forgalomban lévő SAE 15W-40, API CE/SF teljesítményfokozatú dízel motorolajban alkalmazott poliszukcinimid adalékot. A komplett motorolaj formulában különböző kéndonor vegyületek alkalmazásával és eltérő adalékarányokkal tanulmányoztam, hogy milyen összefüggések vannak a detergens-diszpergens, valamint a kopás- és súrlódáscsökkentő hatás, illetve a kompozíciók összetétele között.

Az elvégzett hatásvizsgálatok adataival igazoltam, hogy megfelelő mennyiségi arányok alkalmazása esetén kiválaszthatók olyan kéndonor vegyületek, melyekkel a referenciánál lényegesen nagyobb kopáscsökkentő hatás érhető el, és ez részben az olaj oxidációs öregítése után is megmarad. Továbbá sikerült a környezetvédelmi szempontból kedvezőtlen tulajdonságú cink-dialkil-ditiofoszfát (ZnDDP) típusú antioxidáns és kopásgátló adalék alkalmazását kiküszöbölni, illetve helyettesíteni. A PIB-poliszukcinimid adalék szerkezetmódosítása azonban a detergens-diszpergens hatást lényegesen csökkentette, aminek kompenzálásához további kutatásokkal szükséges megtalálni az új összetétel optimumot, amelynél a motorolaj valamennyi lényeges tulajdonsága eléri a kívánt határértékeket.

Környezetbarát technológia racém transz-2-klór-ciklohexanol reszolválására

Molnár Péter IV. évf. vegyészmérnök

BMGE Vegyipari Műveletek Tanszék

Témavezető: Dr. Simándi Béla egyetemi docens, Dr. Fogassy Elemér egyetemi tanár, Székely Edit doktoráns

Napjainkban alapvető fontosságú, hogy a különböző technológiák, a megfelelő termék(ek) előállításával mellett, a környezetet se szennyezzék. Új eljárások kidolgozásánál ez meghatározó szempont.

Már régóta ismert, hogy a racém vegyületek enantiomerjeinek hatása, aszimmetrikus felépítésük miatt, egymástól jelentősen eltérhet. Számos módszer létezik az optikailag aktív izomerek elválasztására, a reszolválásra. Ezek során az enantiomereket többnyire oldószerből választják el egymástól. Ezeknek a legtöbbször szerves oldószereknek azonban költséges a regenerálása és a termékvesztés mellett jelentős a környezet kémiai terhelése is.

A szuperkritikus CO₂-os extrakció egy új reszolválási technika, amelyet a BME Vegyipari Műveletek és Szerves Kémiai Technológia tanszékeken fejlesztettek ki. TDK munkámban a *transz*-2-klórciklohexán-1-ol reszolválásával foglalkoztam, amelyhez (-)-(2*R*,3*R*)-*O*,*O*'-dibenzoil-borkósav monohidrát reszolváló ágenszt használtam.

Az oldószeres mintaelőkészítéssel végzett mérések során jelentős (20 %) bepárlási anyagvesztést tapasztaltam. Kidolgoztam egy szerves oldószer nélküli reszolválási eljárást, amely során a diasztereomer komplexet oldószer helyett olvadékból történő kristályosítással állítottam elő. A mintát frakcionált szuperkritikus CO₂-os extrakcióval dolgoztam fel. A komplex megbontását közvetlenül az extraktorban végeztem el, így a szabad enantiomer kioldása után a komplexben maradt enantiomer is megkapható az extraktumban. Vizsgáltam a molaránynak az optikai tisztaságra (OT) és a termelésre (t) gyakorolt hatását. 2² típusú kísérletet használtam az első extrakciós lépcső műveleti paramétereinek optimalizálására. A legjobb eredményt 100 bar nyomáson és 33°C hőmérsékleten értem el, (1.frakció: OT=-51,7%, t=57,3%; 2.frakció: OT=+65,1%, t=36,7%). Kísérleteket végeztem az enantiomer keverék optikai tisztaságának növelésére. Egy tisztítási lépésben 78,3%-os tisztaságú (-)-enantiomer keveréket állítottam elő. Sikeresen megoldottam a reszolváló ágens újrafelhasználását is, így a technológia reszolválószer igénye jelentősen csökkenthető.

Bár célom elsősorban új reszolválási technológia kidolgozása volt, jelentős és jól reprodukálható enantiomer elválasztást sikerült elérnem.

Hulladék etilén-propilén kopolimer termikus és katalitikus degradációjának tanulmányozása

Thury Péter V. évf. környezetmérnök

VE Ásványolaj- és Széntechnológia tanszék

Témavezető: Dr. Bartha László egyetemi docens

Korunkban egyre fontosabb az energiahordozókkal való takarékoskodás és környezetünk értékeinek megóvása. Egyre nagyobb problémát jelent a hulladékok megfelelő újrahasznosításának a hiánya is. A hulladék polimerek újrahasznosításának egyik perspektivikus irányát képviselik a krakkolási eljárások, melyek során különböző forráspont tartományú szénhidrogénelegyek keletkeznek a polimerek szénláncának széttöredése után.

Korábbi kutatások foglalkoztak homogén polimer hulladékok krakkolásával, szennyezett kopolimerek vizsgálatára azonban nem találtam utalást. Kísérleteim során hulladék etilén-propilén kopolimer termikus és katalitikus krakkolódását tanulmányoztam, ill. vizsgáltam a reakcióparaméterek (hőmérséklet, katalizátor, reakcióidő) hatását a termékek mennyiségi és minőségi jellemzőire. Az alkalmazott katalizátoroknál fontos, hogy ne képviseljenek jelentős költség-növelő tényezőt. Ezért két katalizátort vizsgáltam - egy olcsóbb egyensúlyi FCC katalizátort és egy drágább HZSM-5 katalizátort - két koncentrációban (2,5 ill. 5%). A termékek tulajdonságait különböző szabványosított és nem szabványosított módszerekkel mértem. A cseppfolyós termékek olefintartalmának változását mind jó-d-brom szám meghatározásával, mind infravörös spektroszkópia alkalmazásával nyomon követtem. Kimutattam, hogy a polimerlánc krakkolódása a hőmérséklet növelésével erőteljesebb lett. Nagyobb hőmérsékleten növekvő folyadék és gázhozam volt tapasztalható. Katalitikus esetekben jelentős gázhozam növekmény volt megfigyelhető, a gázok összetétele azonban nem módosult. Ugyanakkor az olefintartalom növekedett, és szignifikáns kettős kötés izomerizáció volt megfigyelhető. Míg termikus esetben a vinil helyzetű kettős kötést tartalmazó olefinek mennyisége volt a meghatározó, addig a katalitikus esetekben az internális helyzetűeké. A folyadéktermékek átlagmolekulánkénti -CH₂-/-CH₃ arányszámának kis változása alapján jelentős vázizomerizáció a krakkolódás során sem termikus sem katalitikus esetben nem játszódtott le. A reakciók kinetikai vizsgálata során a számított aktiválási energiák katalitikus esetekben a várakozásnak megfelelően kisebbnek adódtak, mint termikus esetekben. Ezen batch vizsgálatok eredményei folyamatos üzemi reaktorban való krakkolási folyamatok körülményeinek kiválasztásához használhatóak fel.

Foszforilezett és foszfinilezett hidroxifenolok szelektív előállítása és felhasználása az égésgátlásban

Toldy Andrea V. évf. vegyészmérnök

BMGE Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Keglevich György egyetemi tanár, Dr. Marosi György egyetemi docens

A TDK munka célja olyan hidroxifenolok szintetizálása volt, melyekben foszfortartalmú csoport kapcsolódik az aromás gyűrűhöz, s melyek adalékként, ill. szabad hidroxicsoportok révén polikondenzációs reakciókban monomerként alkalmazva egyaránt az éghetőség csökkenését eredményezik.

A hidrokinon esetén szelektív módon megvalósítható volt a monofoszforilezés és a monofoszfinilezés, a floroglucinnál a monofoszforilezés nem volt szelektív, a monofoszfinilezés viszont szelektíven végrehajtható, bár a termelés meglehetősen szerény.

A hidrokinon-ill. floroglucin-monofoszfát termikus viselkedése alapján megállapítottuk, hogy az általunk előállított modellvegyületek alkalmasak lehetnek égésgátlásra, hiszen a hő hatására végbemenő folyamatok endoterm jellege, valamint a nagymértékű felhabosodás az égésgátlás szempontjából kedvező. Azonban a műanyagok feldolgozásának hőmérsékletén a felületre migrálva feldolgozási problémákat okozhatnak, ezért műanyagokkal kompatibilisebb rendszerekre, kalixarén típusú vegyületekre próbáltuk kiterjeszteni a kidolgozott eljárásokat.

A kalixarének az elvégzett mérések alapján elviselik a műanyagok feldolgozásához szükséges hőmérsékletet, foszfor bevitelével pedig potenciálisan égésgátló tulajdonságú vegyületek állíthatók elő belőlük.

Mezopórusos anyagok alkalmazása többfalú szén nanocsövek szintézisében

Urbán Mónika V. évf. kém. tan.

SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Kiricsi Imre egyetemi tanár Dr. Kónya Zoltán tanársegéd, Méhm Dóra PhD hallgató.

A szén nanocsövek felfedezése után intenzív kutatások indultak meg a szénkémiaiában. Különleges tulajdonságaik lehetővé teszik sokirányú gyakorlati alkalmazásukat, ami szükségessé teszi előállításukat, amelyre számos szintézismódszert dolgoztak már eddig is ki. Munkánk során többfalú szén nanocsöveket állítottunk elő új módszerrel, mezopórusos anyagokban, átmenetifém centrumok jelenléte nélkül.

Munkánk első felében Si-MCM-41-et, illetve Si-MCM-48-at szintetizáltunk folyadékkristály templátos módszerrel, amely során templátként cetil-trimetilammónium-bromidot (amely nem tartalmaz oxigén atomokat), illetve CTMABr + TritonX-100-at (amely oxigén atomokat tartalmaz) használtunk.

A kapott minták kristályosságát röntgendiffraktometriás analízissel, a fajlagos felületet és a pórusméret eloszlást pedig, a templát eltávolítását követően BET módszerrel vizsgáltuk.

Aszén nanocsövek a felhasznált mezopórusos anyagok pórusait kitöltő templátmolekulákból, mint szénforrásból képződnek a szintézis során. A szintézist 800 °C-on, 5 és 30 perces reakcióidő mellett, nagy tisztaságú nitrogén áramban csőreaktorban hajtottuk végre.

A szintézist követően a keletkezett szén nanocsöveket transzmissziós elektronmikroszkóppal, a minták szerkezetében és fajlagos felületében bekövetkezett változásokat XRD- és BET mérésekkel vizsgáltuk meg.

A szintézis során mind a Si-MCM-41-nél, mind pedig a Si-MCM-48-nál képződtek jó minőségű szén nanocsövek, a templátban lévő oxigén atomok jelenléte nem befolyásolta negatívan azok képződését. A keletkezett nanocsövek közel egységes átmérőjűek (az átlagos átmérő 5-6 nm), ami a következménye lehet a közel azonos átmérőjű pórusokban lévő templátmolekulák szabályos elrendeződésének. A nanocsövek többfalúak.

A szintézis után elvégzett XRD vizsgálatok azt mutatják, hogy, a kristályszerkezetben nem történik lényeges változás a grafitizálódás során. A BET mérésekből látszik, hogy a minták fajlagos felülete kismértékben csökken a szén nanocsövek képződése során.

A szén nanocsövek képződésének a mechanizmusát nem tanulmányoztuk, ám az a tény, hogy a szintézis során sem átmenetifém atomok, sem klaszterek nincsenek jelen a pórusokban, az egyszerű katalitikus úton való képződésüket valószínűtlenné teszi.

Minimális forráspontú azeotróp elegyek szakaszos elválasztása közbenső forráspontú oldószerrel

Varga Viktória V. évf. vegyészmérnök

BMGE Vegyipari Műveletek Tanszék

Témavezető: Dr. Lelkes Zoltán egyetemi adjunktus, Dr. Rév Endre egyetemi docens

Mind környezetvédelmi, mind pedig gazdasági szempontból fontos feladat a vegyiparban használt többkomponensű elegyek szétválasztása, a tiszta komponensek visszanyerése. A művelet megvalósítására általában desztillációt alkalmaznak. Az azeotróp elegyek szétválasztása egyszerű desztillálással nem lehetséges. Extraktív desztillációt alkalmazva az elválasztás megvalósíthatóvá válhat. Az eljárást szakaszosan végezve lehetővé válik a gyakran változó összetételű illetve kis mennyiségű szarcsok szétválasztása is.

Kutatómunkám során minimális forráspontú azeotróp elegyek közbenső oldószeres elválasztásával foglalkoztam, szakaszos extraktív desztillációt alkalmazva. Profiltérképek segítségével vizsgáltam a művelet megvalósíthatóságát metil-acetát / ciklohexán + széntetraklorid elegyre.

Legfontosabb eredményeim:

- Megállapítottam, hogy a szakaszos extraktív desztilláció közbenső oldószer alkalmazásával is megvalósítható.
- Meghatároztam a művelet egyes lépéseit.
- Megállapítottam, hogy a művelet legfontosabb korlátai a minimális oldószeráram-gőzáram arány és a minimális refluxarány.
- Meghatároztam a működési paraméterek ezen kritikus értékeit.
- Az eljárást flowsheet programmal is modelleztem.

Vizsgáltam a refluxarány és az oldószeráram hatását a művelet idejére és a visszanyerésre.

1,2-diklórbenzol mint dioxin modellvegyület oxidatív lebontása hidrotalcit bázisú katalizátorokon

Dömök Márta, V. évf. vegyész.

SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Halász János egyetemi docens

A klórtartalmú szerves vegyületeket kedvező kémiai és fizikai tulajdonságaik vagy bizonyos élő szervezetekre gyakorolt mérgező hatásuk következtében nagy mennyiségben gyártották és gyártják még napjainkban is. A felhasználás szempontjából kedvező stabilitás azonban nagymértékű környezetszennyezést jelent, ugyanis a környezeti elemek közvetítésével vagy a táplálékláncban felhalmozódva ezek az anyagok az emberi szervezetbe jutva toxikus hatást fejtenek ki, az egyébként is káros hatásaik mellett. Ártalmatlanításuk biológiai úton nem valósítható meg, a kémiai lebontás hatásos, azonban a termikus oxidáció a szokásos körülmények között dioxinok és PCB-k keletkezéséhez vezet; így a biztonságos égetéshez 1200 °C fölötti hőmérsékletet kell alkalmazni, ami műszakilag bonyolult és gazdaságtalan. Ezért célszerű a katalitikus oxidáció, melynek alapkövetelménye az aktív és stabilis katalizátor kifejlesztése

Munkánk során ezért tanulmányoztuk hidrotalcit szerkezetű anyagok, azaz Al-Mg-kettős-, ill. Cr-Al-Mg-hármasoxid katalizátorok szerepét az 1,2-diklórbenzol oxidációjában az eddig ismert eredmények kiegészítésére. Az 1,2-diklórbenzol oxidációs modellvegyületként azért célszerű vizsgálni, mert ez a komponens a jól ismert TCDD prekursora lehet. Az 1,2-diklórbenzol (DCB) oxidációját áramlásos rendszerben, folyamatos állóágyas reaktorban vizsgáltuk 300, 350 és 400 °C hőmérsékleten 10% levegőfelesleg alkalmazásával. A kiindulási anyag és a termékek analízisére gázkromatográfiás módszert alkalmaztunk. a katalizátor kristályszerkezetét a reakció előtt és után röntgendiffraktometriás módszerrel jellemeztük, a hőstabilitást termikus analízissel tanulmányoztuk.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a DCB oxidációja a hidrotalcit katalizátorokon már viszonylag alacsony hőmérsékleten (400 °C) jó konverzióval valósítható meg, a Cr hatása elsősorban 400 °C-on érvényesül. A reakció során keletkező melléktermékek mennyisége 1% alatti. Dioxinok képződése az adott reakciókörülmények között nem mutatható ki, így az oxidatív lebontás bizonyítottan környezetbarát megoldást jelent.

Klórtartalmú szerves hulladékok lebontása Fe- és Co-tartalmú katalizátorokon

Hodos Mária V. évf. vegyész

SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Halász János egyetemi docens

A modern ipar jelentős mennyiségű, gyakran erősen toxikus és biológiailag le nem bontható szennyező anyagot bocsát ki a bioszférába. Ezen anyagok egyik csoportját alkotják a *halogénezett szénhidrogének*, melyek kémiai és fizikai tulajdonságai kedvezőek, ezért nagy gyakorlati jelentőséggel bírnak, és gyártásuk széles körben elterjedt. A környezetbe kikerült halogénezett szerves vegyületek ártalmatlanítása biológiai úton nem valósítható meg. A kémiai lebontás hatásos, azonban a termikus oxidáció a szokásos körülmények között (600-1000 °C) dioxinok és PCB-k keletkezéséhez vezet, így a biztonságos égetéshez 1200 °C fölötti hőmérsékletet kell alkalmazni. A katalitikus oxidáció alacsonyabb hőmérsékleten (300-600 °C) végezhető, de számos esetben nem alkalmazható, mert az eljárás során keletkező elemi klór katalizátorméregként gátolja a katalizátor működését. Környezetbarát és gazdaságilag is hatásos eljárásnak mutatkozik a *katalitikus hidrodeklórozás* a klórozott szerves vegyületek ártalmatlanításában.

A munka során Fe és Co tartalmú katalizátorokon vizsgáltuk a gyakorlatban is jelentős kétszénatomos klórtartalmú szénhidrogének, így 1,2-diklóretán, 1,1,2,2-tetraklóretán, 1,1,2,2-tetraklóretilén hidrogénnel végbemenő reakcióit. Vizsgálataink középpontjába a vas tartalmú anyagok kerültek, így γ - Al_2O_3 hordozóra vittünk fel Fe_2O_3 -ot, az ammónia szintézis katalizátorát (K-1026) is alkalmaztuk a reakciók során. Mivel a vörösiszap és a bauxit is rendelkezik azon összetevőkkel, melyek elvileg lehetővé tennék, hogy a folyamatban megfelelően működjenek, ezért hőkezelés után tanulmányoztuk ezen anyagok katalitikus tulajdonságait.

Összehasonlítható körülmények között a CoO bizonyult a legaktívabbnak a diklóretán lebontásában. A gazdaságossági és környezeti szempontokat tekintve a vörösiszap megfelelő katalizátornak látszik a klórtartalmú vegyületek lebontására, de az optimális reakciókörülmények meghatározása még további fejlesztő munka végzését igényli.

Bioüzemanyagok és újrapapír gyártásához szükséges celluláz enzimek előállítás

Juhász Tamás okl. bi mérnök

BMGE Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Réczey Istvánné egyetemi docens, Dr. Simándi Béla egyetemi docens

A celluláz enzim segítségével lebontható a cellulóz, mely a papír és a biomassza fő összetevője. Az enzim ezért jól alkalmazható a következő két, napjainkban is fontos technológiában:

Újrapapír gyártás: A papír víztelenedési tulajdonságai javíthatók, ha az apró cellulóz rostokat a celluláz enzim egy komponensével, az endoglükánázzal lebontjuk. A celluláz enzim alkalmazásával elérhető, hogy a papír szinte korlátlanul újrahasznosítható legyen.

Bioüzemanyag gyártás: A bioüzemanyagokat biomasszából állíthatjuk elő. A biomassza nagy része lignocellulózokból áll, melyek fő komponense a cellulóz. A celluláz enzim segítségével a cellulóz glükózzá hidrolizálható, ami mikroorganizmusok segítségével alkohollá vagy hidrogénné fermentálható. Az alkohol vagy hidrogén üzemanyagként használható.

TDK dolgozatomban termotoleráns, bázikus pH optimumú bakteriális endoglükánáz enzim előállítását vizsgáltam. Az ilyen tulajdonságú enzimek kitűnően alkalmazhatóak a biohidrogén és bioetanol előállítás során az SSF műveletben. A hidrogén és egyes etanol termelő mikroorganizmusok ugyanis termofilek és a pH optimumuk a semleges vagy a bázikus tartományba esik. A termofil tulajdonság és bázikus pH optimum az újrapapír gyártás során is előny, mivel a papír gyakran tartalmaz bázikus tulajdonságú vegyszereket és kezelése is magas hőmérsékleten történik. Az enzim fermentációját rekombináns *E. coli*-val végeztem. A sejteket az intracelluláris enzim kinyerése érdekében a hagyományos szonikálással és egy újfajta módszerrel, szuperkritikus szén-dioxiddal tártam fel. A kísérletek célja a szuperkritikus feltárás alkalmazhatóságának vizsgálata is volt, mivel ez egy újfajta, olcsó és környezetbarát sejtroncsolási módszer. A két sejtfeltárási módszert összehasonlítva megállapítottam, hogy a szuperkritikus feltárás során elért enzimaktivitás mintegy 20%-al maradt el a szonikálással elért eredményhez képest. A becsült fajlagos enzimaktivitás a két feltárásnál közel azonos volt. Így megállapítható, hogy a szuperkritikus feltárás alkalmazható intracelluláris enzim kinyerésére.

Búzakorpa, kukoricaszár és energiafű előkezelése és enzimes hidrolízise bioetanol termelés céljából

Kálmán Gergely V. évf. vegyész mérnök

BMGE Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Réczey Istvánné egyetemi docens, Varga Enikő doktoráns, Dr. Szengyel Zsolt tudományos munkatárs

Dolgozatom témája az üzemanyag célú bioetanol előállítás három lehetséges hazai alapanyagának vizsgálata. Munkám során a búzakorpát, a kukoricaszárát és az energiafűvet vizsgáltam enzimes bonthatóság („cukrosítás”) szempontjából. Kísérleteim során arra kerestem a választ, hogy technológiai szempontból melyik nyersanyaggal célszerű foglalkozni cukrosítás szempontjából. A lignocellulózok üzemanyag célú felhasználása azonban gazdaságilag egyelőre nem indokolt. A gazdaságossági és környezetvédelmi szempontok figyelembevételével kijelenthető, hogy a lignocellulózok technológiai hasznosítása akkor lesz ésszerű, ha minden komponenst a lehető legnagyobb értéken hasznosítunk. Ezért a cellulóz frakció enzimes bonthatóságának vizsgálatakor is figyelemmel kell kísérni a többi komponens (hemicellulóz, lignin) „sorsát” is. Kukoricaszár és energiafű esetében alacsony hőmérsékletű (120°C) és viszonylag hosszú tartózkodási idejű (60–120 perc) előkezeléseket valósítottam meg, 0,5, 2 és 5% savkoncentráció mellett. Az eredményekből kiderül, hogy több esetben a hemicellulóz (pentozán) frakció szinte teljes mértékben (>95%) oldatba ment. Az előkezelések tehát éles elválasztást valósítottak meg a hemicellulóz, és a rostban maradt cellulóz és lignin frakciók között. A cellulóz frakció ugyanakkor csak 40–70%-ban vált hozzáférhetővé, ami arra utal, hogy a hemicellulóz eltávolítása önmagában nem elegendő a cellulóz előkezelésére. Búzakorpa minták esetében előkezelést nem alkalmaztam, hanem az enzimek (α -amiláz, AMG, cellulázok) helyes alkalmazási sorrendjét kerestem. Az eredmények egyértelműen mutatják, hogy az α -amiláz, AMG, celluláz sorrend vezet jobb eredményre, ebben az esetben 90%-ot meghaladó glükán konverziót is mértem.

Rhizopus fonalagomba törzsek vizsgálata szilárd fázisú fermentációval α -amiláz és amiloglükózidáz enzimtermelés szempontjából

Kertenics Andrea V. évf. biomérnök

BMGE Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

Témavezető: Dr. Szakács György tudományos főmunkatárs

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszékén magyar-amerikai együttműködés keretében több éve kutatnak egyszerűen kivitelezhető, olcsó hulladéklebontási-hulladékhasznosítási lehetőségeket mikrobiológiai módszerekkel. Munkám célja az volt, hogy szilárd fázisú fermentációval, a mezőgazdasági termelés és feldolgozás során keletkező kukoricamaghéj és söripari melléktermék hasznosítására gazdaságos megoldást keressek. 16 *Rhizopus* törzset vizsgáltam meg söripari mellékterméken α -amiláz és amiloglükózidáz enzimtermelésre. Azért a *Rhizopus* fajokat választottam, mert többségük igen gyorsan nő szilárd fázisú fermentációban, erős hidrolitikus enzimtermelők, nagyrészüket állattakarmányozási célokra felhasználható, sőt fermentált élelmiszert is készítenek felhasználásukkal, (pl. tempeh Indonéziában). Céлом 4 olyan törzs kiválasztása volt, mellyel a további kísérleteket elvégezhettem. A nedvesítő oldat optimális mennyiségének meghatározása után, az alkalmazott sóoldat komponenseinek és azok koncentrációjának, majd pH-jának hatását vizsgáltam az enzimtermelés maximális értékeire. Az eredmények alapján kiválasztottam a legmagasabb enzimaktivitásokat adó törzset (*Rhizopus oryzae* NRRL 3562), majd optimalizálási kísérletek során meghatároztam a közelítőleg optimális sóoldat komponenseinek minőségét és mennyiségét. Az így kapott nedvesítő oldattal vizsgáltam a gomba enzimtermelését az idő függvényében. Az alkalmazott két szubsztráton eltérő eredményeket és viselkedést tapasztaltam.

A kísérletek során tehát sikerült egy olyan *Rhizopus* törzset találni, mely nem csak jól termeli az α -amiláz és amiloglükózidáz enzimet az adott szubsztrátokon, hanem az emberek számára már elfogadott, régóta a mindennapi életben felhasznált mikroorganizmus, így állattakarmányozási célokra további engedélyeztetések és vizsgálatok nélkül az előállított enzimek felhasználhatóak. Munkám eredményeit Dél-Afrikában és Magyarországon poszteren mutattuk be. A Kolorádói Állami Egyetem Mezőgazdasági Kísérleti Állomásán félüzemi, tálcás tenyésztési kísérletek is lezajlottak 1999-ben és 2000-ben, 2002-ben pedig további kísérletek várhatóak.

A termofil aerob szennyvíziszap-stabilizáció matematikai modellje

Kovács Róbert V. évf. biomérnök

BMGE Vegyipari Műveletek Tanszék, Környezettechnológia Laboratórium

Témavezető: Dr. Csikor Zsolt egyetemi docens

A napjainkban a szennyvíztisztítás volumenének növekedésével egyre nagyobb szennyvíziszap-elhelyezési problémára adhat megoldást az önhevíto aerob termofil szennyvíziszap-stabilizáció (Autothermal thermophilic aerobic digestion, ATAD), mert a viszonylag új technológia stabil terméke korlátozás nélkül felhasználható talajjavító szerként a mezőgazdaságban. Mindmáig keveset tudunk azonban a stabilizálás során lejátszódó folyamatokról, a technológia hatékonyságát és gazdaságosságát befolyásoló tényezőkről. Munkám célja az volt, hogy respirometriás vizsgálatok segítségével a folyamat matematikai modelljét megalkotva és kalibrálva adjak kvantitatív választ a fenti kérdésekre.

Kísérletekkel bizonyítottam, hogy az eljárás során táplálékként alkalmazott fölös- és nyersiszapkeverékekben jelentős mennyiségben található termofil körülmények közt aktivizálódni képes mikroorganizmusok. Az ezzel az aktivizálódással kiegészített eleveniszapos szennyvíztisztítást leíró modellt (az Activated Sludge Model No.3-t) sikeresen kalibráltam és több kísérlet segítségével verifikáltam.

A termofil mikrobiális növekedést és pusztulást jellemző modellparaméterek egy nagyságrenddel nagyobbak adódtak, mint a mezofil hőmérsékletekre megadott értékek, ami jó összhangban van az irodalmi várakozásokkal (A maximális növekedési sebesség, $\mu_H = 2,0$ 1/d mezofil esetben, 22,1 1/d termofil hőmérséklettartományban. A pusztulási sebesség a mezofil körülmények közt szokásos $b_H = 0,2$ 1/d értékről 1,2 1/d-ra növekszik a termofil hőmérséklettartományba lépve.)

Megvizsgáltam, és a modell segítségével kvantitatíve jellemeztem az oxigénhiány folyamatra gyakorolt limitáló hatását. Az oxigénre vonatkozó féltelítési állandó értéke némileg kisebbnek adódott (0,17 mgO₂/l), mint mezofil (0,2 mg O₂/l) esetben, ami azt jelenti, hogy a termofil zónában vezetett lebontásnál elegendő lehet a megszokottnál kisebb oldottoxigén-koncentráció alkalmazása.

A megalkotott modell képesnek bizonyult a Környezettechnológia Laboratóriumban üzemeltetett laboratóriumi léptékű ATAD-reaktor működésének hosszútávú szimulációjára.

Rétegszilikátokkal stabilizált SnO₂ nanokristályok előállítása és fotooxidációs tulajdonságai

Kőrösi László Tamás, okl. vegyész, I. évf. Ph.D. hallgató

SZTE Kolloidkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Dékány Imre egyetemi tanár

Munkám során nanoszerkezetű SnO₂-rétegszilikát kompozitok előállítását valósítottam meg. Az ón-dioxidnak – kedvező fizikai és kémiai tulajdonságai révén – számos felhasználási lehetősége kínálkozik, így gyakran szerepel félvezetők, állandó és változtatható értékű ellenállások, vékonyréteg ellenállások anyagválasztékában. Kémiai érzékelők (szenzorok) gyártásában, elektródanyagként, valamint fotokatalitikus aktivitása révén szerves molekulák lebontásában hasznosítható. Előnyös tulajdonságai szorosan összefüggenek a részecskemérettel.

A SnO₂ nanorészecskék preparálására egyszerű vizes közegű hidrolízist, méretük stabilizálásra pedig rétegszilikátokat, Na-montmorillonitot és hektoritot használtam. A szintetizált minták óntartalmát (14–50 m/m%) a feltárást követően fotometriás nyomjelzési módszerrel ellenőriztem. A kompozitok előállításának körülményei és azok szerkezete közötti összefüggéseket különböző vizsgálati módszerekkel igazoltam. A röntgendiffrakciós vizsgálatok egyértelműen alátámasztották az ón-dioxid nanorészecskék interkalációját. A kalcinálási hőmérséklet hatását N₂-gázadszorpció mérésekkel követtem, és megállapítottam, hogy a hőmérséklet növelésével a katalizátorok fajlagos felülete (80–210 m²/g) erőteljesen csökken. A nanométeres mérettartományba eső SnO₂ részecskék jelenlétét transzmissziós elektronmikroszkópos és atomi erőmikroszkópos vizsgálatok igazolták. A fotokatalizátorok hatékonyságát szalicilsav lebontásán vizsgáltam, melyet UV-VIS spektrofotometriával követtem. A tesztmolekula fotooxidációs reakciói rámutattak arra, hogy a katalitikus hatás döntő részben a nanoméretű (d=3–6 nm) ón-dioxidnak köszönhető.

A kísérleti körülmények helyes megválasztásával olyan méretkontrollált szintézist valósítottam meg, melynek segítségével katalitikus szempontból sokkal előnyösebb tulajdonságokkal rendelkező nanokristályos ón-dioxid állítható elő, mint amilyennel a referencia SnO₂ rendelkezik.

Klórtartalmú szerves vegyületek hidrodehalogénezése Ni-ZSM5 katalizátorokon

Lőrincz Szilvia V. évf. vegyész

SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Halász János egyetemi docens

A klórtartalmú szerves vegyületeket kedvező kémiai és fizikai tulajdonságaik vagy bizonyos élő szervezetekre gyakorolt mérgező hatásuk következtében nagy mennyiségben gyártják. A felhasználás szempontjából kedvező stabilitás azonban veszélyes környezetszennyezést jelent. Ártalmatlanításuk egyik lehetséges módszere a katalitikus-deklórozás, ami oxidatív vagy redukzív körülmények között játszódik le. Az eljárás során a szerves klórból szervesetlen, kötött klór képződik, azaz „mineralizáció” játszódik le. A katalitikus hidrodehalogénezés alacsony energiaigényű ártalmatlanítási eljárás, amellyel a klórozott szerves vegyületek hidrogén atmoszférában vagy hidrogénező ágens jelenlétében a megfelelő szénhidrogénekké és hidrogén-kloriddá alakíthatók mérsékelt reakciókörülmények között. Az eljárás megvalósításának feltétele olyan katalizátorok és reakciókörülmények megtalálása, melyek biztosítják a halogénezett szerves vegyület teljes konverzióját lehetőleg hasznosítható vegyületek képződését is elősegítve, ugyanakkor megnövelve a katalizátor élettartamát is. Jelen munka célja, a hidrodeklórozás alapkövetelményének megfelelően, aktív és stabilis katalizátor kifejlesztése. Korábbi tapasztalatok alapján erre a célra a Ni-tartalmú ZSM5 szerkezetű zeolit potenciálisan alkalmas, ezért tanulmányoztuk a különböző módon nyert minták hatását a modellvegyületként választott tetraklór-etán (TCE) hidrogén jelenlétében végbemenő reakciójában.

A Ni-ZSM5 katalizátorminták előállítása Na-ZSM5 (Si/Al=50) alapzeolitből konvencionális folyadékfázisú (Ni-ZSM5,f), illetve szilárd fázisú (Ni-ZSM5,s) ioncserével történt. A katalizátorok jellemzésére a termikus analízis eredményeit használtuk fel, illetve röntgendiffrakciós mérésekkel követtük a szerkezet stabilitásának változását. A hidrogénnel történő katalitikus reakciókat áramlásos rendszerben vizsgáltuk. A TCE és a szerves termékek analízise gázkromatográffal történt. A TCE különböző hőmérsékleteken és katalizátoron végzett hidrodeklórozása során kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a katalizátorok közül a szilárd fázisú ioncserével nyert minta aktivitása jelentősen meghaladja a konvencionális módon kapott mintáét, 400 °C hőmérsékleten gyakorlatilag teljes átalakulás érhető el. A hidrogén jelenlétében lejátszódó reakciók főtermékeként diklóretilén, diklóretán és triklóretán képződése tapasztalható.

Pórusos katalizátorok alkalmazása a fenol nedves oxidációs lebontásában

Molnár Éva V. évf. környezettan, III. évf. környezettudomány
SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Témavezető: Dr. Halász János egyetemi docens

A veszélyes ipari szennyvizek ártalmatlanításának egyik lehetséges módszere a katalitikus nedves oxidációs eljárás („Catalytic Wet Air Oxidation”, vagy általánosan elterjedt rövidítéssel: CWAO), mely viszonylag alacsony hőmérsékleten (125–320 °C) és nyomáson (0,5–20 MPa) hatékony. A katalitikus nedves oxidáció alkalmazható olyan szennyvizek kezelésére, melyek túl hígak az égetéshez, vagy túl koncentráltak a biológiai lebontáshoz. Nagy előnye, hogy eltérően más hőkezelési eljárásoktól a nedves oxidáció során nem képződnek nitrogén-oxidok, kén-dioxid, sósav, dioxinok, furánok, pernye, korom. Energiaigénye jóval alacsonyabb, hatékonysága viszont jóval magasabb a hagyományos oxidációs eljárásokénál, így környezetbarát megoldást jelent.

Munkánk során krómtartalmú heterogén katalizátorok, így Cr-MCM-41 típusú mezopórusos szilikát, illetve egy szintén krómtartalmú réteges kettős hidroxid (hidrotalcit alapú keverénoxid) katalizátor hatékonyságát vizsgáltuk nedves oxidációs reakcióban. Lebontandó modellvegyületünknek a fenolt választottuk.

A Cr-hidrotalcit katalizátor előállítására a két-, illetve háromértékű fémionok nitrátjainak oldatából nátrium-hidroxidos együttlecsapás módszerével történt, míg a Cr-MCM-41 katalizátort izomorf helyettesítéssel készítettük.

Az oxidációs lebontás kevert szakaszos reaktorban ment végbe, a maximális reakcióidőt 4 órának választottuk. A vizsgálatokat légköri nyomáson végeztük 50, 70 és 95 °C-ot választva a reakció hőmérsékletéül. A folyamat követése a kémiai oxigénigény változásának mérésével történt, melyet a reakciótérből óránként vett mintáknál végeztük el.

Megállapíthatjuk, hogy a CWAO módszer alkalmas lehet veszélyes szennyvizek viszonylag enyhe körülmények között végbemenő átalakítására. A krómtartalmat tekintve az MCM-41 alkalmazása látszik célszerűnek, mivel az egységnyi átmenetifémre vonatkoztatott hatásfoka nagyobb, azonban ha gazdasági szempontokat mérlegelünk, a kisebb mennyiségben hatékonyabban működő hidrotalcit alapú katalizátorokkal érdemes folytatni a vizsgálatokat.

Kukoricacsíra extrakciója különböző oldószerekkel és a termékek minőségi vizsgálata

Tánczos Tünde IV. évf. vegyész-mérnök, Cossuta Dániel IV. évf. biomérnök, Nagy Bence IV. évf. vegyész-mérnök
BMGE Vegyipari Műveletek Tanszék
Témavezető: Dr. Simándi Béla egyetemi docens, Vági Erika doktoráns

Napjainkban egyre jobban előtérbe kerül a rosttús, koleszterinmentes táplálkozás, és megnőtt a kereslet a vegyszermentes készítmények iránt. Az egészséges táplálkozásban nagyobb hangsúlyt kapnak a növényi olajok, az állati zsíradékokkal szemben, így nagy jelentősége van többek között a kukoricacsíra olajának.

Munkánkban a kukoricacsíra olaj extrakcióját vizsgáltuk. A két különböző alapanyagot (préseletlen és préselt csíra), különböző extrakciós készülékekben (laboratóriumi és félüzemi) és eltérő oldószerekkel (*n*-hexán, etil-acetát, izopropil-alkohol, etil-alkohol és szuperkritikus szén-dioxid) extraháltuk. A módszereket és a kapott termékeket összehasonlítottuk.

A laboratóriumi Soxhlet extrakciót *n*-hexán, etil-acetát, izopropil-alkohol és etil-alkohol oldószerekkel végeztük. Az extrakciós hozam az oldószer polaritásával (δ paraméter) arányosan növekszik.

Az etil-acetát, izopropil-alkohol és etil-alkohol oldószerekkel félüzemi extrakciót is végeztünk. Hexánnal tűz- és robbanásveszélyes volta miatt hidegen, hatlépéses szakaszos extrakciót vizsgáltunk. A szerves oldószerek mellett szuperkritikus szén-dioxidot (450 bar, 50 °C) is használtunk oldószerként. Megállapítottuk, hogy szuperkritikus extrakcióval hasonló mennyiségű olaj nyerhető ki, mint hexánnal, de oldószermentessége miatt magasabb minőségű, és piaci értékű. Az apoláris szén-dioxiddal és hexánnal végzett extrakció maradékából etil-alkohollal ismételt extrakciót végeztünk. Így a terméket egy apoláris olaj és egy poláros (szobahőmérsékleten szilárd) frakcióra bontottuk.

Az olaj mintákat szabványos étolaj analitikai, illetve VRK-denzitometria, GC, HPLC módszerekkel vizsgáltuk. A zsírsavak közül főkomponensként linolsavat (~55%), olajsavat (~28%) és palmitinsavat (~12%) azonosítottunk. Tokoferolok közül γ -tokoferolt találtunk (~750 ppm), utána sorban α -tokoferolt (~200 ppm) α -tokotrienolt (~200 ppm), δ -tokoferolt (~35 ppm) és β -tokoferolt (~10 ppm). Mértük a foszfortartalmat, amely széles tartományban változott (100–7100 ppm). Ezen kívül szín vizsgálatokat is végeztünk.

A szuperkritikus extrakcióval a gabonaiipari melléktermékek környezet kímélő módon dolgozhatóak fel, miközben oldószermentes olaj és nagy fehérje tartalmú szagtalanított liszt keletkezik, amely az élelmiszer- és kozmetika iparban jól felhasználható.

Potenciálisan biodegradábilis kopolimerek szintézise és vizsgálata

Németh Nóra V. évf. vegyész

DE Alkalmazott Kémiai Tanszék

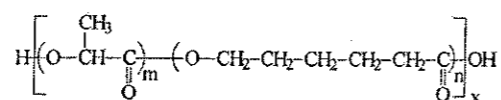
Témavezető: Dr. Borda Jenő egyetemi adjunktus

Az utóbbi évtizedben jelentősen megnőtt a biológiailag lebontható polimerek jelentősége és alkalmazása. Számos területen, pl. a csomagolóiparban és a gyógyszerészetben elsősorban környezetvédelmi megfontolásokról fejlesztik és alkalmazzák ezeket az anyagokat. A politejsav (PLA) és a polikaprolakton (PCL) a fenti polimerek rendkívül fontos képviselői. Alkalmazási területeinek alapja, hogy mint biopolimerek az élő szervezetben anorganikus, vagy organikus úton lebomlanak, megszabadítva így a környezetet a káros és veszélyes hulladéktól.

Az irodalomban már leírták poli-(laktid- ϵ -kaprolakton) kopolimerek szintézisét, de nem tisztázták a szerkezet és a tulajdonság közötti összefüggéseket. Ezért célunk az volt, hogy különböző eljárások alkalmazásával poli-(tejsav-kaprolakton) kopolimereket állítsunk elő, és megvizsgáljuk a reakciókörülmények (hőmérséklet, reakcióidő, katalizátor, monomerek aránya) hatását a kapott kopolimerek átlagos molekulatömegére. További célunk a fenti kopolimerek tulajdonságainak, és lehetséges felhasználhatóságának vizsgálata volt, melyen elsősorban papírfelület-bevonó tulajdonságokat értünk. Szisztematikus kísérleteket végeztünk a tervezett kopolimerek előállítására:

- monomerek reakciója
- D,L-tejsav előpolimerizációja és reakciója ϵ -kaprolaktonnal
- poli-(D,L-tejsav) és polikaprolakton reakciója
- reakciók mikrohullámú aktiválással

A keletkezett kopolimer szerkezete:



Kísérleteink eredményeképpen azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet emelésével, a katalizátor alkalmazásával és a monomerek anyának változtatásával a molekulatömeg növelhető. Megállapítottuk, hogy papírfelület bevonására a kb. 5000 g/mol-nál nagyobb átlagos molekulatömegű kopolimerek alkalmasak. Jó hozamú (80-90%), reprodukálható eljárásokat dolgoztunk ki ilyen kopolimerek szintézisére.

Indiummal módosított ZSM-5 katalizátorok vizsgálata és felhasználása C₅-C₆ szénhidrogének aromatizációs reakcióiban

Nyári Wanda V. évf. vegyész

SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Halász János egyetemi docens

A zeolitkutatás egyik fő irányvonala olyan átmenetifém-ion tartalmú katalizátorok előállítása, amelyek felhasználhatóak a kis szénatomszámú szénhidrogének aromatizációs folyamataihoz. A katalizátorok katalitikusan aktív helyei közül kiemelkedő fontosságúak azon átmenetifém-ionok, amelyek redox tulajdonságuk által oxidációs vagy redukációs reakciókban fejtenek ki aktivitást. Ilyen tulajdonsággal rendelkezik az indium is, amelyet izomorf szubsztitúcióval, szilárd- vagy folyadék-fázisú ioncserével vihetünk be a zeolit szerkezetbe.

Munkánk során redukív közeg biztosítása mellett különböző oxidációs állapotú In-tartalmú ZSM-5 katalizátorokat állítottunk elő, és hasonlítottunk össze oxidatív körülmények között előállított katalizátorokkal.

A katalizátorokon a következő fizikai-kémiai vizsgálatokat végeztük el: TPD, Fourier transzformációs IR-spektroszkópia, szilárd fázisú ¹³C-NMR, ²⁷Al-NMR, ²⁹Si-NMR.

Az eredmények azt mutatták, hogy az alkalmazott ioncsere, hőkezelési körülmények mellett lehetőség van az indium-ion beépülésére a ZSM-5 szerkezet megtartása mellett.

A katalizátorok aktivitását folyamatos működésű differenciális reaktorban (csőreaktor) n-pentán illetve n-hexán aromatizációs reakciójában vizsgáltuk. N-pentán és a n-hexán aromatizációja mellett krakk folyamatok is lejátszódnak, ami végül a katalizátor elszéneseését és aktivitásának csökkenését eredményezi. A krakk reakciók lejátszódásáért a savas centrumok felelősek. A redukív körülmények között végzett ioncsere kevesebb savcentrumot generál, így a katalizátor szelektivitása és élettartama növelhető.

Félvezető nanofilmek előállítására és fotokatalitikus vizsgálata szerves anyagok lebontására

Szabó Tamás okl. vegyész, I. évf. Ph.D. hallgató

SZTE Kolloidkémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Dékány Imre egyetemi tanár

A félvezető nanorészecskékkel foglalkozó – az utóbbi időben igen intenzív – kutatások bebizonyították, hogy ezek az anyagok képesek szerves molekulák (nap)fény hatására lejátszódó oxidációjának elősegítésére, tehát fotokatalitikus aktivitással rendelkeznek. Az ezekkel lejátszott oxidációs folyamat kiváltja a hagyományos kémiai oxidálószerrel felhasználását, így olcsó és környezetbarát technológiák alkalmazását teszi lehetővé például a víz- és szennyvíztisztításban, vagy ipari melléktermékek kezelésében.

Diákköri munkám célja olyan ultravékony, önrendeződő rétegekből felépülő filmek előállítása és tulajdonságainak vizsgálata volt, melyek az előbb említett, fotokatalitikus sajátságú nanokristályokból épülnek fel. Ezeket a filmeket félvezető cink-oxid(hidroxid) és egy szintetikus agyagásvány (hektorit) üvegfelületre történő felvitelével készítettem el, az ún. önrendeződéses adszorpció („self-assembly”) módszerrel. A nanoszerkezetű rétegek ill. alkotóik vizsgálatára és jellemzésére az UV-Vis abszorpciós spektrofotometriát, transz-missziós elektronmikroszkópiát (TEM), atomerő-mikroszkópiát (AFM), valamint röntgen-diffrakciót (XRD) alkalmaztam. Az UV-Vis spektrumokból és a röntgendiffraktogramokból megállapítottam, hogy a cink-oxid részecskék – váltakozó rétegeket alkotva – beépülnek az üveg felületén adszorbeálódott hektorit interlamelláris terébe, valamint azt is, hogy az egyes depozíciós műveletek során azonos mennyiségű anyag kötődik meg a filmek felületén. A topográfiát AFM-mel vizsgáltam: nagyobb (100–150 nm-es átmérőjű) és kisebb (20–30 nm-es) részecskeaggregátumok figyelhetők meg a felületen.

Tanulmányoztam, hogy a nanorészecskék filmekbe beépítve is katalizálják-e vízben oldott, környezetvédelmi szempontból fontos szerves anyagok (egy szénhidrogénkeverék, a kerozin és egy aromás vegyület, a β -naftol) fotodegradációját. Üvegből készült áramlásos fotoreaktorban levő nanofilmek a kerozinnal telített vizet, valamint a β -naftol-oldatot egy nagy teljesítményű higanygőzlámpával besugározva lebontják. Az oxidáció hatására bekövetkező koncentrációcsökkenést spektrofotometriásan követtem. Beigazolódt az a feltételezés, miszerint a félvezető nanofilm kompozitok katalizálják a modell szennyezések fotodegradációját.

Szervetlen és koordinációs kémia

Néhány festékmolekula protonálódási folyamatainak és európium(III)-ionnal való komplexképződésének vizsgálata

Árki Anita okl. vegyész, I. évf. Ph.D. hallgató
SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Témavezető: Dr. Labádi Imre egyetemi docens

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

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

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

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

Purinvázis ónorganikus vegyületek előállítása és jellemzése

Boján Rozália Vilma V. évf. vegyész-magiszteri hallgató
BBTE Kémia és Vegyészmérnöki Kar Szervetlen Kémia Tanszék Kolozsvár
Témavezető: Dr. Forizs Edit egyetemi docens, Dr. Cristian Silvestru egyetemi tanár

A kísérlet tárgyát purinvázis ónorganikus vegyületek előállítása és jellemzése képezi. A purinvázis vegyületek közül a választás a közismert alkaloidra: a teofillinre esett, mivel az utóbbi években nagyon tanulmányozottá vált mint a guanin-fémion kölcsönhatások modellje.

Az előállítások első lépése a deprotonálás, amire BuLi (butil-lítium) és KOH lett használva. A kapott só lett reagáltatva tovább az ónorganikus vegyülettel, a mi esetünkben Me_2SnCl_2 -dal.

A Me_2SnCl_2 -nak Lith-mal (th=teofillinátoanion) való reakciója (1) a várt vegyület helyett, a $[\text{Me}_2\text{ClSnOSnClMe}_2]_2$ dimert eredményezte. A dimer szerkezet meghatározása röntgendiffrakciós mérésekkel és $^1\text{H-NMR}$ spektrum alapján történt.

A dimer azonosítása kapcsán felmerül az oxigénatomok származásának kérdése. A célvegyület légköri nedvesség vagy víznyomok hatására elbomlott, így a várt termék helyett $[\text{Me}_2\text{ClSnOSnClMe}_2]_2$ ónorganikus vegyület lett izolálva, amely szilárd fázisban dimer szerkezetű, míg oldatban monomer egységekre bomlik.

Az (1)-es reakciót megismételve szigorúbb körülmények között, az izolált termék $^1\text{H-NMR}$ spektruma arra utal, hogy szükséges az anyag további tisztítása ahhoz, hogy megállapítható legyen milyen mértékben és mennyiségben keletkezett a várt termék.

A Me_2SnCl_2 -nak Kth-tal való reakciója (2) során szennyezett teofillin lett izolálva, ami arra utal, hogy a reakció nem megy végbe az egyszerű felírt reakcióegyenlet alapján.

Összefoglalásként: további vizsgálatokra van szükség és más előállítási módszerek kipróbálására a purinvázis ónorganikus vegyületek előállítására.

A gallusz- és a kinasav di-*n*-butilón(IV)komplexeinek előállítása és szerkezetvizsgálata

Csintalan Gabriella V. évf. vegyész

SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Nagy László egyetemi tanár, Szorcsik Attila tud. segédmunkatárs

Jól ismert az a tény, hogy az ón(IV)organikus vegyületeknek jelentős biológiai hatása van. Első közelítésben a vegyületek egyik része nagyon mérgező, és még kis koncentrációban is elpusztítják a sejteket. A biológiai hatás erősségét (milyenségét) alapvetően meghatározza a központi ónatomhoz kapcsolódó szerves szubsztituensek száma és minősége. Úgy tűnik, hogy az anion minősége másodrendű szerepet játszik ebből a szempontból. A trialkilón(IV)- és a triarilón(IV)-származékok igen erős idegmérgek. A trialkilón(IV) vegyületek között az alacsonyabb szénatomszámú homológok (metil, etil) a legmérgezőbbek, ha szájon át bejutnak a szervezetbe. A mérgező hatás nagymértékben csökken a propil-származékoktól kezdve, olyannyira, hogy a tri-*n*-oktil vegyületek már egyáltalán nem mérgezőek.

A tudomány diákköri munkám célja annak tanulmányozása volt, hogy két rokonvegyület, a trihidroxikarboxilát (galluszsav) illetve a tetrahidroxikarboxilát (a kinasav, 1(R),3(R),4(R),5(R)-tetrahidroxiciklohexán-karbonsav) milyen szerkezetű komplexeket képez a $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -al. Várhatóan mindkét esetben a karboxilátcsoport lép elsőként reakcióba az ónorganikus kationnal. A ligandumok koordinálódásának a helyeit és a komplexek szimmetriáját FtIR- és Mössbauer-spektroszkópiás módszerekkel határoztuk meg. A vegyületek FtIR-spektroszkópiás vizsgálata azt mutatta, hogy a karboxilátcsoport általában egyfogú ligandumként kapcsolódik a központi fémionhoz. Ugyanakkor találtunk IR bizonyítékokat e csoport kétfogú illetve kelát típusú koordinációjára is. A pqs elmélet alapján számított és a mért Mössbauer kvadrupólus felhasadás paraméterek összehasonlítása azt mutatta, hogy az ón(IV)organikus kation körül trigonális bipiramis és oktaéderes szimmetria alakult ki. Két komplexben kétféle geometriai környezetben található a központi ón atom. Az elvégzett vizsgálatok egyértelműen bizonyították, hogy a koordinációs szféra kialakításában az OH csoportok is részt vesznek, de hogy vajon melyik alkoholos (kinasav), illetve fenolos (galluszsav) hidroxilcsoport reagál, további kérdés. Két komplex lokális szerkezetét EXAFS módszerrel is meghatároztuk.

Aldársavak oxovanádium(IV)- és vanádium(V)-komplexei vizes oldatban

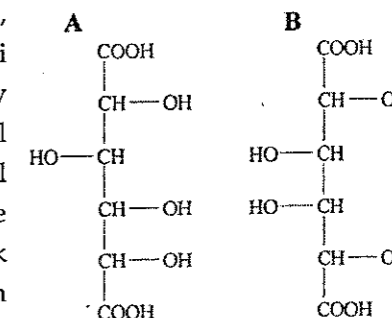
Dörnyei Ágnes V. évf. vegyész

SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Kiss Tamás egyetemi tanár, Jakusch Tamás tud. segédmunkatárs

A vanádiumvegyületek inzulinutánzó hatása a hetvenes évek vége óta ismert. Különböző monoszacharid-származékok szerkezetbarát alkotóik, illetve donorcsoportjaik kedvező elrendeződése révén alkalmasak lehetnek a vanádium különböző oxidációs állapotú ionjainak a szervezetbe juttatására.

Méréseink során az oxovanádium(IV)-kation, illetve a vanádium(V)-oxoanion oldategyensúlyi viszonyait vizsgáltuk potenciometriásan egy diasztereomer aldársav párral: a D-cukorsavval (D-glükársavval) [A], valamint a nyálkasavval (galaktársavval) [B]. ESR-, UV-látható-, illetve ^{51}V -NMR-, ^1H -NMR-spektroszkópiás mérések segítségével következtettünk az oldatban képződő komplexek szerkezetére, összetételére.



A potenciometriás mérések alapján az oxovanádium(IV) esetében mindkét ligandummal csak 1:1 összetételű komplexek képződését figyeltük meg. Elsősorban kétmagvú komplexek jelentek meg a rendszerben, és csak kis pH-n volt megfigyelhető egymagvú, monomer komplex, amit az ESR-mérések is alátámasztottak. Az oxovanádium(IV)-komplexek koordinációs szférájában karboxil-, alkoholos hidroxil-, illetve nagyobb pH-n alkoholátcsoportok találhatóak. A kétmagvú komplexek esetében pH-függő cisz-transz izomeriát figyeltünk meg, illetve az ESR-spektrumok alapján pH~6 felett bisz-komplexek képződését is valószínűsítettük.

A vanádium(V)-oxoanionnal azt tapasztaltuk, hogy mindkét ligandummal változatos összetételű (M:L = 1:1, 2:2, 2:1, 3:2) és protonáltsági állapotú komplexek képződhetnek az oldatban. A D-cukorsav esetében a pH = 2–6 tartományban domináns $(\text{VO}_2)_2\text{LH}_x$ ($x = -2, -3$) részecske összetételét az ^{51}V -NMR-spektrumok kvantitatív kiértékelése, a potenciometriás mérések, valamint a fémfelesleg mellett felvett ^{51}V -NMR-spektrumok is igazolták.

A méréseink azt bizonyították, hogy mindkét aldársav erősen köti a fémionokat (bár a D-cukorsav valamivel erősebben, mint a nyálkasav), így biológiai alkalmazásuk lehetséges.

Hetero {N} donoratomot és hidroxilcsoportot tartalmazó ligandumok dibutilón(IV)komplexeinek előállítására és szerkezetvizsgálata

Gubány Eszter IV. évf. vegyész

SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Témavezető: Szorcsik Attila és Kamu Erzsébet tudományos segédmunkatársak, Dr. Nagy László egyetemi tanár,

A SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén folyó bioszervetlen kémiai kutatások egyik területe az ón(IV)organikus kationok komplexeinek vizsgálata.

Korábban a tanszéken már tanulmányozták a $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ -, a $\text{tert-Bu}_2\text{SnCl}_2$ -, és a Ph_3SnOH -nak {N} donoratomot tartalmazó szerves karbonsavakkal [pl. (2-pikolinsav, a nikotinsav, az izo-nikotinsav, a piridin-2,4-dikarbonsav (lutidinsav), a piridin-2,5-dikarbonsav, a piridin-2,6-dikarbonsav, a piridin-3,4-dikarbonsav (cinkomeronsav), a piridin-3,5-dikarbonsav, és a piridin-2,3-dikarbonsav (más néven kinolinsav)] képzett komplexeit különböző módszerekkel. Ennek szerves folytatásaként: a munkám célja annak vizsgálata volt, hogy ezen ónorganikus vegyületek közül a Bu_2SnO -és Bu_2SnCl_2 -, illetve a $(t\text{-Bu})_2\text{SnCl}_2$ -dal képzett komplexekben, a kondenzált gyűrűs nagyobb térkitöltésű ligandum (pl. 8-hidroxi-kinolin) jelenléte hogyan befolyásolja a komplexek szerkezetét. Választ várunk arra, hogy e komplexekben a nitrogénatomot tartalmazó heterociklusos hidroxil származékok különböző helyzetben található hidroxilcsoportjai milyen hatással vannak a képződött komplexek szerkezetére.

A kísérleti munka során kilenc hetero {N} donoratomot tartalmazó aromás ligandum $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $(t\text{-Bu})_2\text{Sn(IV)}$ -al képzett komplexét állítottam elő szilárd formában. A 2-, illetve a 4-hidroxipiridin; a kinoxalin; és a 2,3-dihidroxikinoxalin ligandumokkal a komplexképződés során kristályok kiválását tapasztaltuk. A szerkezetüket elsőként Ft-IR-spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk a kötőhelyek megállapítása végett. A színeképeket összevetettük a szabad ligandumok színeképeivel. A rezgéseket azonosítottuk. Az ón(IV) környezet geometriájának meghatározásához Mössbauer-spektroszkópiás méréseket végeztünk. A későbbiekben multinukleáris NMR-spektroszkópiás méréseket fogunk végezni a központi {Sn} atom körül kialakult geometria meghatározására. Néhány vegyületet sikerült egykristály formában előállítani. E vegyületek szerkezetének meghatározása röntgendiffrakciós módszerrel fog történni.

Hetero {N} donoratomot tartalmazó mono- és dikarbonsavak di-n-butilón(IV) komplexeinek előállítására és szerkezetmeghatározása

Kálmán Eszter V. évf. vegyész

SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

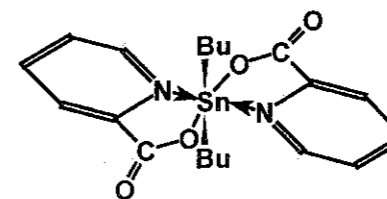
Témavezető: Dr. Nagy László egyetemi tanár, Szorcsik Attila tudományos segédmunkatárs.

Ón(IV)organikusnak azokat a vegyületeket nevezzük, amelyekben legalább egy kovalens Sn-C kötés van.

Az elmúlt évtizedekben az ón(IV)organikus vegyületek gyors ipari és mezőgazdasági alkalmazásai felgyorsították e vegyületek felhalmozódását az emberi környezetben, így bejuthatnak az élő (emberi) szervezetekbe is.

Jól ismert az a tény, hogy az ón(IV)organikus vegyületeknek jelentős biológiai hatása van. Első közelítésben a vegyületek egyik része nagyon mérgező, és még kis koncentrációban is elpusztítják a sejteket. A biológiai hatás erősségét (milyenségét) alapvetően meghatározza a központi ónatomhoz kapcsolódó szerves szubsztituensek száma és minősége. A trialkilón(IV)-, és a triarilón(IV)-származékok igen erős idegmérgek. A trialkilón(IV) vegyületek között az alacsonyabb szénatomszámú homológok (metil, etil) a legmérgezőbbek, ha szájon át bejutnak a szervezetbe.

A munkám célja annak tanulmányozása volt, hogy a nitrogénatomot tartalmazó heterocikluson különböző helyzetben található karboxilátcsoportok hogyan befolyásolják a képződött komplexek szerkezetét. A $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ komplexeiket az előállításuk után elsőként FtIR-spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk, hogy megállapítsuk: a karboxilátcsoport egy- vagy kétfogú ligandumként koordinálódik-e a központi atomhoz. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményeinek feldolgozása a központi ón atom körül kialakult geometriára engedett következtetni. Két vegyületet egykristály formában nyertünk. A röntgendiffrakciós mérések szerint a vegyületek polimerek, amelyekben az ón pentagonális bipiramis vagy oktaéderes szerkezetű.



CD spektroszkópia a hisztidin-tartalmú oligopeptidek komplexeinek vizsgálatában

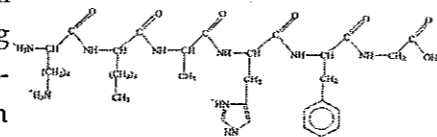
Keresztes Attila IV. évf. vegyész

SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Gyurcsik Béla egyetemi adjunktus

A hisztidint tartalmazó, kis tagszámú, peptidek kölcsönhatása átmenetifém-ionokkal változatos koordinációs módokon keresztül valósulhat meg. Ezek közül is réz(II)ionnal alkotott komplexek kiemelkedő jelentőséggel bírnak a biológiai rendszerekben előforduló oligo- és polipeptidek fémkötő-helyeinek modellezése szempontjából. Pl. a humán szérumalbumin és a protaminok N-terminális része az Xaa-Yaa-His típusú tripeptidekhez hasonlóan kötik meg a réz(II)ionokat. Az Xaa-His-Yaa típusú természetes peptidek közül a Gly-His-Lys (növekedési faktor) és a Pyr-His-Pro-NH₂ (pajzsmirigy stimuláló faktor) fiziológiás hatását a réz(II)ionnal szinergikusan fejt ki. A His-Xaa-Yaa tripeptidek jól modellezik a prion protein N-terminális szakaszában lévő ismétlődő peptidszekvenciát, mely révén a fehérje több fémion egyidejű megkötésére képes. Ez eredményezi a szerkezet megváltozását és a protein kóros aggregálódását.

E peptidekben meglepő módon a hisztidin imidazol nitrogénjétől C-terminális irányban lévő aminosavak peptidcsoportjai deprotonálódtak. Egy ACTH (mellékvesekéreg hormon) analóg hexapeptid (Lys-Leu-Ala-His-Phe-Gly) réz(II)komplexeinek vizsgálata során ugyanilyen típusú koordinációt ajánlottak a második fémion beépülésekor. Azonban e hexapeptid koordinációs kémiája mindmáig nem tisztázott. A réz(II)komplexek oldatbeli szerkezete jól tanulmányozható cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópia segítségével úgy, hogy a peptidekben a hisztidin ill. egyéb királis aminosavak számát és helyzetét szisztematikusan változtatjuk. A kölcsönhatás következtében a réz(II)ion *d-d* sávjainak hullámhossz-tartományában optikai aktivitás figyelhető meg, mely jellemző az egyes donorcsoportok koordinációjára. Így megfelelő ligandumok tervezésével a komplexek szerkezete meghatározható. Munkám során kombinált potenciometriás, spektrofotometriás és cirkuláris dikroizmus spektroszkópiai módszerek alkalmazásával tanulmányoztam a Gly-Gly-Gly-His-Gly-Gly és Gly-Ala-Gly-His-Gly-Gly hexapeptidek vizes oldatokban képződő réz(II)komplexeit.



Egy elágazó láncú hisztidin-tartalmú ligandum előállítása és réz(II) komplexeinek vizsgálata

Kolozsi András III. évf. vegyész

SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Gyurcsik Béla egyetemi adjunktus

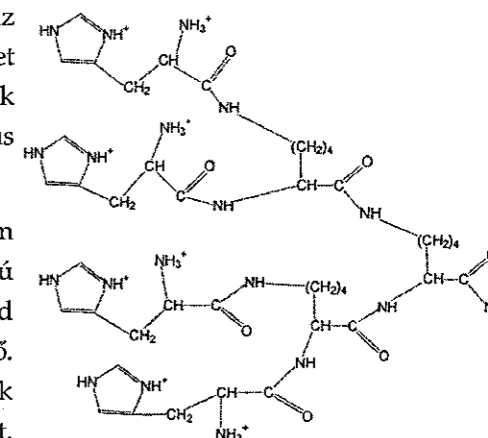
Az enzimek kis molekulatömegű vegyületekkel történő modellezése több előnnyel jár. Segít megismerni az aktív centrum működését, hiszen jóval egyszerűbb a modellvegyület vizsgálata. A modellvegyületek jelentősége egyre nő az orvostudományban, géntechnológiában, hiszen fehérjékhez kapcsolva belőlük ún. mesterséges többfunkciós enzimek képződhetnek. A foszfoészterázok a foszfoészter kötés hidrolitikus hasításáért felelős enzimek.

Munkám célja egy lehetőleg foszfoészteráz enzimet modellező komplex vegyület megtervezése, előállítása, szerkezetének meghatározása és hidrolitikus tulajdonságának vizsgálata.

A ligandum egy hét aminosavból – három lizin és négy hisztidin – elágazó láncú peptid típusú vegyület melyet szilárd fázisú peptidszintézissel állítottunk elő. E módszerrel egy szilárd gyantán hajtjuk végre az aminosavak sorozatos kapcsolását.

A réz(II)ion ligandumhoz képest Cu:L = 1:1, illetve 2:1 molarányú megkötését a nagyszámú rendelkezésre álló kötőhelytől várjuk: kifejezetten a négy hisztidin imidazol- és amino-nitrogénjeitől.

A képződő fémkomplexek összetételét és a koordinálódó donorcsoportok minőségét és a komplex oldatbeli szerkezetét kombinált potenciometriás spektrofotometriás módszerrel és cirkuláris dikroizmus spektroszkópiával határoztuk meg. Sikeresen kimutattunk egy-, és kétmagvú hisztamin típusú komplexek képződését a pH 4-8 között, viszont pH 8-11 között az oldatból csapadék vált ki, mely pH 11 felett feloldódott egy, minden bizonnyal deprotonálódott amid nitrogéneket is tartalmazó szerkezetben.



Teofilint tartalmazó Zn(II)komplexek előállítása és jellemzése

Mihály Béla V. évf. vegyész-magiszteri hallgató

BBTE, Kémia és Vegyészmérnöki Kar Szervetlen Kémia Tanszék, Kolozsvár

Témavezető: Dr. Forizs Edit egyetemi docens, Ioan Silaghi-Dumitrescu egyetemi tanár

A cink biológiai rendszerekben betöltött szerepe következtében egyre nagyobb az érdeklődés a cink(II)ion koordinációs vegyületei iránt. Kiterjedten tanulmányozták a biológiailag aktív ligandumokkal képezett vegyületek tulajdonságait, főleg az O- és N-donorokkal alkotott Zn(II)komplexek alkalmasak lehetnek biológiai rendszerekben az enzimek aktív helyei szerkezetének meghatározására.

A purinbázisok komplexvegyületei között kevés utalás található a Zn(II)ionok vegyesligandumú komplexvegyületeire nézve, ezért olyan új Zn(II)komplexek előállítását és jellemzését tűztük ki célul, amelyek 1,2-diamino-propán (ap), benzilamin (ba) és 1,2-diamino-etán (en) ligandumokat tartalmaznak, a purinbázisok csoportjából pedig a teofilint (th).

Az előállított komplexvegyületek jellemzése IR spektrumok és termikus analízis adatai alapján valósultak meg.

Az infravörös színeképek adatai arra utaltak, hogy a diamino-propán és az etilén-diamin kétfogú ligandumként szerepelnek, mindkét N-atom részt vesz a koordinációban, a teofilinátó-anion a N(7)-atomon keresztül koordinálódik.

A termikus vizsgálatok során meghatároztuk a bomlási lépcsőknek megfelelő átalakulásokat. Az első lépcsők alapján meghatározható a kristályvízmolekulák száma.

Új aszimmetrikus ligandum kétmagvú réz(II)komplexének egyensúlyi, oldatszerkezeti és foszfoészteráz-aktivitás vizsgálata

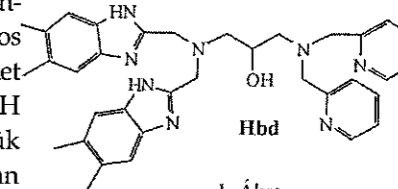
Paksi Zoltán V. évf. vegyész

SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Gajda Tamás egyetemi docens, Jancsó Attila egyetemi tanársegéd

A metalloproteinek illetve metalloenzimek aktív centrumai gyakorta tartalmaznak kétmagvú fémcentrumokat, minthogy ez, a fémionok kooperációja révén, jelentős aktivitás növekedést eredményezhet az egyetlen fémiont tartalmazó rendszerekhez képest. A biológiai rendszerekben elterjedt kétmagvú metallohidrolázok szerkezeti és funkcionális modelljeiként tanulmányoztuk az 1. ábrán látható új, aszimmetrikus ligandum réz(II)komplexeinek egyensúlyi, oldatszerkezeti és kinetikai sajátosságait.

A protonálódási és komplexképződési egyensúlyokat potenciometriásan vizsgáltuk 35%-os etanol-víz oldatban. pH-metriás méréseinket különböző fém ligandum arányánál végzett pH függő UV-VIS és ESR mérésekkel egészítettük ki, hogy a komplexek szerkezetére vonatkozóan is információt szerezzünk. Az ekvimoláris rendszerben egy kétszeresen protonált (Cu_2LH_2) részecske dominál pH 2 körül,



I. Ábra

melynek spektrális adatai 3N-es, torzult oktaéderez koordinációra utalnak. A magasabb pH-n képződő többi egymagvú részecske (CuLH , CuL és CuLH_2) d-d sávja jelentős vöröseltolódást mutat, ami trigonális bipiramisos szerkezet kialakulását feltételezi. Fémion felesleg esetén az elsőnek képződő komplex (Cu_2L) az egyetlen részecske pH 2-5 között. A Cu_2L és CuLH_2 komplexekben a fémionok koordinációs szférája valószínűleg megegyezik. Az egyetlen különbség az, hogy a Cu_2L -ben a ligandum mindkét fémkötő helye foglalt. Ezt a nagyon hasonló d-d átmeneti sávjuk is igazolja. A pH 2-4 között felvett ESR spektrum egy széles szingulettet mutat, ami gyenge antiferromágneses kölcsönhatásra utal a két réz(II) ion között. A pH 5 felett képződő kétmagvú részecskék (Cu_2LH_1 , Cu_2LH_2 , Cu_2LH_3) ESR inaktívak, ami a két központi fémion közötti erős antiferromágneses kölcsönhatásra utal. Ez a jelenség – a ligandum szerkezetét és a Cu_2LH_1 komplex kristályszerkezetét figyelembe véve – a két fémion közt kialakuló alkoxo-híddal értelmezhető. A következő két deprotonálódási folyamatban, mely a Cu_2LH_2 és a Cu_2LH_3 komplexeket eredményezi, egy-egy koordinált vízmolekula protonvesztése játszódik le.

A réz(II)-hbd rendszer hidrolitikus aktivitásának meghatározása céljából vizsgáltuk a képződő komplexek hatását a hpnp (2-hidroxipropil-4-nitrofenil foszfát) átszterezési reakciójára. A meghatározott sebességi állandók 2:1 fém/ligandum arány esetén pH 6 körül mutatnak maximumot. Ez arra utal, hogy a kinetikai aktivitás a pH 4-8 tartományban képződő Cu_2LH_1 komplexhez rendelhető. E komplex több mint három nagyságrenddel képes felgyorsítani a hpnp átszterezését. A mért látszólagos sebességi állandók pH-függése alapján a következő deprotonálódás során képződő Cu_2LH_2 jóval kisebb aktivitással bír.

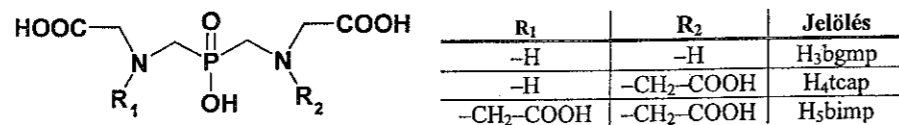
Az N,N',N''- trisz-(karboximetil-aminometil)-foszfinsav előállítás és komplexképző sajátságai

Pál Róbert IV. évf. vegyész

DE Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr. Brücher Ernő egyetemi tanár

Az elmúlt évtizedek során jelentősen nőtt a lantanoida(III)ionok (Ln^{3+}) poliaminopolikarboxilát és polifoszfónát komplexei iránt az érdeklődés, az orvosi és biológiai felhasználásuk miatt. Ezzel egyidőben szükségessé vált az alkalmazott ligandumok viselkedésének, komplexeik termodinamikai ill. kinetikai stabilitásának feltérképezése is. Tanszékünkön régóta folynak ilyen irányú kutatások, melybe TDK munkám során bekapcsolódtam. A korábban vizsgált két rokon vegyület a bisz-(iminodiacetáto-N-metil)-foszfinsav (H_3bimp) és a bisz-(glicinato-N-metil)-foszfinsav (H_3bgmp) volt. Az általam előállított és vizsgált komplexképző, az N,N',N''- trisz-(karboximetil-aminometil)-foszfinsav (H_4tcap), átmenetet képez a fent említett két komplexképző között az acetátcsoportok száma tekintetében. A ligandum Cu(II)-, Zn(II)- és néhány Ln(III)-komplexének egyensúlyi és kinetikai viselkedésének megismerését tűztük ki célul. A komplexképzők szerkezeti képlete:



A ligandum protonálódási állandóit pH-potenciometriásan határoztuk meg 1,0 M Me_4NCl ionerősség mellett. A titrálási adatokból a PSEQUAD programmal számítottuk a protonálódási és a komplexek esetében a stabilitási állandókat.

Vizsgálatainkból kiderült, hogy a H_4tcap ligandum köztes állapotot mutat összbázicitás ($\Sigma \log K_1^{\text{H}}$) tekintetében a másik két ligandumhoz képest, így a kialakuló komplexek stabilitása is a két, korábban már vizsgált ligandum komplexeinek stabilitási állandója közé esik. A H_3bimp ligandum készségesen képez 2:1 (M:L) arányú részecskéket, viszont a H_3bgmp ligandum a kevesebb koordinációs "fog" miatt ML_2 összetételű komplexeket is képez. A H_4tcap komplexképző az elvárásainknak megfelelően nem képez kétmagvú M_2L komplexeket, az ML_2 komplexek stabilitása pedig nagyobb mint azt a H_3bgmp esetében tapasztalták.

A donatoratomok száma alapján várható volt, hogy a kinetikai viselkedésben is eltérés mutatkozik az egyes komplexek fémioncsere reakciói esetében. Így az Ln(tcap) komplexek kicserélődési reakciói gyorsabban játszódnak le az Ln(bimp) komplexekéhez képest, ami a kisebb stabilitási állandókkal (kevesebb donatorommal) magyarázható.

Platina komplexek vizsgálata ionfolyadékokban

Rangits Gábor V. évf. biológia-kémia szakos hallgató

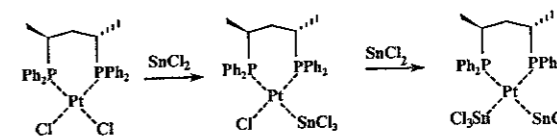
PTE TTK Szeretlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Kollár László egyetemi tanár

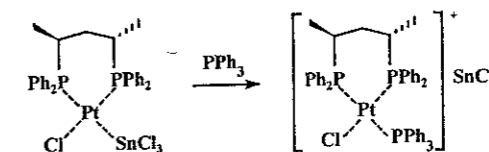
Az ammónium-, foszfónium- és imidazóliumsók egy része szobahőmérsékleten, vagy ahhoz közeli hőmérsékleten folyékony halmazállapotú. Ezen sók mint oldószerek használata elsősorban az utolsó évtizedben egyre nagyobb jelentőségre tett szert nemcsak hagyományos szintézisekben, hanem homogénkatalitikus reakciók oldószereként is. Nem koordinálódó ionjai, gyakorlatilag zérus tenziója és alkalmazhatósága kétfázisú rendszerekben az ionfolyadékokat a zöldkémia egyik népszerű területévé tette.

A számos ígéretes homogénkatalitikus reakció [1,2] ellenére rendkívül kevés olyan munkával találkozunk, amelyek a katalizátor-komplexek elemi reakcióit vizsgálják. Kísérleti munkám során platina-foszfín-ón(II)klorid rendszerek ionfolyadékokban kialakuló komplexeinek vizsgálatával foglalkoztam.

Megállapítottuk, hogy difoszfínok (pl. az alábbi képletekben szereplő *bdpp*) esetén az ón(II)klorid Pt-Cl kötésbe történő beékelődése a halogénezett oldószerekben tapasztaltakhoz hasonlóan megy végbe. Mind a triklorosztannáto-, mind a bisz-triklorosztannáto-komplexek képződése megfigyelhető. Utóbbiak keletkezését a hőmérséklet növelése elősegíti, azonban a teljes átalakulás nem érhető el.



Mono- és difoszfínok egyidejű alkalmazása során 'PtP₃' típusú komplex kationok keletkeztek, a különböző difoszfínokkal pedig a platina-foszfín kelát gyűrű-tagszámától erősen függő módon megfigyelhető volt mind a 'PtP₃' típusú komplexek keletkezése (az egyik kelátképző ligandum egyfogú koordinációja), mind a 'PtP₄' típusú komplexek kialakulása.



[1] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071.

[2] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772.

A bisz(imidazol-2-il) és bisz(pirid-2-il) csoportot tartalmazó ligandumok Co(II)-komplexeinek egyensúlyi vizsgálata.

Szilágyi Olga IV. évf. vegyész

DE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Várnagy Katalin egyetemi docens

A metalloenzimekben gyakran a hisztidin imidazol gyűrűi a fém fő koordinálódási helyei. Ezen enzimeknek jó modelljei lehetnek azok a bisz(imidazol-2-il) ligandumok, ahol a két imidazol gyűrűt egy –CH- egységből álló alifás híd köti össze.

A Co(II)-ion komplexképző sajátosságainak a vizsgálatát végeztük el bisz(imidazol-2-il) csoportot, illetve összehasonlítás végett bisz(pirid-2-il)-csoportot tartalmazó ligandumokkal. A bisz(imidazol-2-il)-metán (BIM), a bisz(imidazol-2-il)-metil-amin (Gly-BIMA), a N-glicil-[bisz(pirid-2-il)-metil-amin] (Gly-BMPA) valamint a hisztidil-[bisz(imidazol-2-il)] (His-BIMA) ligandumok tanulmányozására került sor.

A Co(II)-ion vizsgálata során figyelembe kell venni az ion oxigén érzékenységét, mely nagyban megnehezíti mind a potenciometriás, mind a fotometriás méréseket. Ez kiküszöbölhető a már korábban egyéb oxigénérzékeny fémionok komplexeinek vizsgálatára kialakított és már bevált mérőrendszer használatával. Így lehetőség van az oxigénmentes potenciometriás és fotometriás vizsgálatokra.

A ligandumok protonálódási állandóit és a különböző sztöchiometriájú Co(II)-komplekek stabilitási állandóit pH-potenciometriás módszerrel határoztuk meg, a komplekek geometriáját UV-VIS spektrofotometriás mérésekkel vizsgáltuk meg.

Az eddigi eredményeink azt mutatják, hogy a bisz(imidazol-2-il), illetve a bisz(pirid-2-il) csoport a fő kötőhely, a savas tartományban mono- és biszkomplekek képződnek. A kialakuló komplekek stabilitása megfelel az Irving-Williams sornak. Azt is megállapíthatjuk, hogy a Co(II)-ion számára is a bisz(piridil) csoport gyengébb fémmegkötő, mint a bisz(imidazol-2-il) csoport. A két amid-kötést tartalmazó ligandum (Gly-BIMA, Gly-BPMA) esetén a lúgos tartományban végbemegy az amid-N deprotonálódása.

A His-BIMA esetén nem játszódik le extra deprotonálódási folyamat a lúgos tartományban, viszont sor kerül a His-imidazol-nitrogén koordinációjára.

A fotometriás vizsgálatok azt mutatták, hogy a vizsgált pH tartományban valamennyi vizsgált ligandum esetén oktaéderes geometriájú komplekek képződnek.

Vízoldható, anionos porfirin talliummal alkotott SAT komplexeinek egyensúlyi, fotofizikai és fotokémiai vizsgálata

Valicsek Zsolt III. évf. vegyészmérnök

VE Általános és Szervetlen Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Horváth Ottó egyetemi tanár

A bioszervetlen kémia egyik legjelentősebb vegyületsaládját a porfirin-származékok komplexei alkotják, ahogy azt a klorofillok, a hemoglobin és a citokrómok. példája is mutatja. A porfirin-vegyületek fotoaktivitását alkalmazzák optikai érzékelőkben, mesterséges foto-szintézist megvalósító rendszerekben és fotodinamikus terápiában.

A természetben előforduló normál metalloporfirinek egy 50–80 pm átmérőjű fémiont tartalmaznak a négy pirrol-nitrogén közötti térrészben. Ha a fémion nagyobb méretű, csak a porfirin gyűrű síkján kívül (a felett) helyezkedik el. Az ilyen komplexeiket „sitting-atop” (SAT) metalloporfirineknek nevezik. Ebben az aszimmetrikus helyzetben a fémion két egymással szemben elhelyezkedő nitrogénhez kötődik inkább, míg a másik két nitrogén a porfirin síkjának ellenkező oldalára kerül, így egy nyeregfelület alakul ki. Ezek a komplekek kisebb termodinamikai stabilitásuk és kinetikai labilitásuk következtében felhasználhatók normál metalloporfirinek képződésének katalízisére, töltésátviteli sajátágaik révén pedig energiagazdag molekulák fotokatalitikus körfolyamatban történő előállítására.

Vizsgálataim az anionos 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonatofenil)-porfirin Tl^+ és Tl^{3+} ionokkal alkotott SAT komplexeire irányultak, melyek először e munka során kerültek előállításra és jellemzésre. A tallium(I) rendkívül kis stabilitású Tl_2P összetételű komplexet képez, mely intenzív fluoreszcenciát és jelentős fotoredoxi aktivitást mutat. A Tl^{3+} ion többféle összetételű komplexet képes kialakítani: a TlP nagy termodinamikai stabilitása mellett, gyenge fluoreszcenciát és fotoredoxi hajlamot mutat; a Tl_2P kisebb stabilitással, nagyobb kinetikai inertséggel, a nagyobb hullámhosszú tartományban erőteljesebb abszorpcióval és – a SAT komplekek esetében szokatlanul – intenzív fluoreszcenciával rendelkezik; míg a Tl_3P_2 komplex sajátos szendvics-szerkezetében fellépő stacking-hatás különleges abszorpciós sajátóságot eredményez.

Munkámban e komplekek részletes jellemzése mellett bemutatok egy új módszert is a kvantumhasznosítási tényező meghatározását szolgáló mérések pontosabb kiértékelésére.