

ELTE Kémiai Intézet
Kutatólaboratóriumainak beszámolója
a 2006-2008 évekről

2009. június 8.

ELEKTROKÉMIAI ÉS ELEKTROANALITIKAI LABORATÓRIUM (EEL)	2
ELMÉLETI KÉMIAI LABORATÓRIUM (EKL)	3
ELVÁLASZTÁSTECHNIKAI OKTATÓ ÉS KUTATÓ LABORATÓRIUM (EKOL)	5
FIZIKAI FÉMORGANIKUS KÉMIAI LABORATÓRIUM (FFKL)	7
HATÁRFELÜLETI- ÉS NANORENDSZEREK LABORATÓRIUMA (HNL)	8
KÉMIAI INFORMATIKA LABORATÓRIUM (KIL)	9
KIROPTIKAI SZERKEZETVIZSGÁLÓ LABORATÓRIUM (KSZL)	12
KOLLOID ÉS SZUPRAMOLEKULÁRIS RENDSZEREK LABORATÓRIUMA (KSZRL)	14
SZERVES SZINTÉZISEK LABORATÓRIUMA (SZSZL)	16
KÖRNYEZETKÉMIAI ÉS BIOANALITIKAI LABORATÓRIUM	18
MAGKÉMIAI LABORATÓRIUM (MKL)	20
MOLEKULASPEKTROSKÓPIAI LABORATÓRIUM (MSL)	21
NEMLINEÁRIS KÉMIAI DINAMIKA LABORATÓRIUM (NKDL)	25
REAKCIÓKINETIKAI LABORATÓRIUM (RKL)	26
SPECIÁCIÓS-, GYÓGYSZER- ÉS NYOMANALITIKAI LABORATÓRIUM (SGNL)	29
SZILÍCIUMORGANIKUS KÉMIAI LABORATÓRIUM (SZKL)	32
SZERKEZETI BIOLÓGIAI ÉS KÉMIAI LABORATÓRIUM (SZBKL)	35

Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium (EEL)

A laboratórium tagjai az elektrokémia és az elektroanalitika számos tradicionális és új területén folytattak kutatásokat 2006-2008 időszakban az eredeti tematika szerint. Ezek közül a következőket emeljük ki:

- Elektrokémiailag aktív felületi rétegek, redoxi és elektronvezető polimerek, sokmagvú komplexek, (elektrokémiailag módosított fémoxidok), stb. előállítás, tulajdonságaik meghatározása (töltéstranszport mechanizmusa és kinetikája, egyensúlyok), valamint alkalmazásuk (elektrokatalízis, elektrooptikai kijelzők, gázérzékelők, potenciometriás és amperometriás szenzorok), elektrokémiai oszcillációk
- Tüzelőanyag-elemek
- Környezeti elektrokémia (szennyező anyagok detektálása, extrakciója, illetve elbontása)
- Elektrokémiai anyagtudomány, korrózió, anódos fémoldódás, passziválódás, kompozitok, kémiai redukción bevonatok
- Molekuláris elektrokémia, szerves vegyületek elektrokémiai átalakítása (szintézis, analízis)
- Szilárd fázisú elektrokémia és elektroanalitika
- Nanoelektrogravimetria
- Elektrokémiai impedancia-spektroszkópia

Vesztergomb Soma OTDK I. Díjat nyert, Németh Katalin, Berkes Balázs és Sas Norbert a Házi TDK- n nyertek díjat.

Puskás Zsófia befejezte doktori tanulmányait és jelenleg doktorjelölt.

Róka András 2009-ben indítja meg a doktori eljárást, Kriston Ákos 2009-ben fejezi be doktori tanulmányait.

A HY-GO fantázianevű (hidrogénhajtású) háromkerekű kisautó nyerte a 2009. április 25-én Győrben rendezett alternatív hajtású járművek IV. Széchenyi Futamán a Prototípus kategória 1. díját, a leginnovatívabb jármű díját és a főszponzor Honda különdíját. A HY-GO csapatot az ELTE Kémiai Intézetének munkatársai szervezték: Dr. Inzelt György professzor és Kriston Ákos doktorandusz, valamint itt készült a jármű áramforrása, a tüzelőanyag-cella is.

További információ:

Dr. Inzelt György

egyetemi tanár

e-mail: inzeltgy@chem.elte.hu

Elméleti Kémiai Laboratórium (EKL)

A Laboratórium jelen formájában való működésének első 3 évében tagjaink voltak:

Surján Péter egyetemi tanár, a Laboratórium vezetője
Fogarasi Géza egyetemi tanár, belső tag
Szabados Ágnes egyetemi adjunktus (korábban tud. mts), belső tag
Szalay Péter egyetemi tanár, belső tag
Pongor Gábor ny. docens, külső tag.

A Laboratórium 31 tudományos publikációt jelentetett meg (ld. a mellékelt publikációs listát), elsősorban vezető nemzetközi lapokban. Nem hanyagoltuk el teljesen a magyar nyelvű publikálást sem: két hazai lapban közöltünk összefoglaló jellegű tanulmányt.

A legfontosabb művelt témák: csatolt klaszter elmélet és alkalmazásai, vibronikus kölcsönhatások, diagonális Born-Oppenheimer korrekció, molekuladinamika, multi-referencia elmélet, perturbációszámítás, elektronlokalizáció, lineárisan skálázódó módszerek, nanorendszerek kvantumkémiaja.

A Laboratórium munkatársai számos konferencián vettek részt, tartottak posztereket és szóbeli előadásokat.

Az Elméleti Kémia Laboratórium szemináriumának programja 3 év alatt az alábbi 12 szemináriumot ölelte fel :

12. Sanghamitra Das (Budapest University of Technology and IACS, Calcutta):
Applications of Molecular Many-Body Methods for Treating Strongly Correlated Molecular States 8th May, 2009
11. Hideo Sekino (Toyohashi University of Technology): New space representation in quantum chemical computations 24th April, 2009 14pm, room 059, Chemistry Building
10. 2008.04.29 Ante Graovac (Zagreb)
Topological generation of molecular geometries - application for nanotubes and tube junctions
9. 2007.12.4 Leonid Chernozatonskii
Modelling of nanocarbons: structures and their properties
8. 2007.10.16 Masato Kobayashi (Eötvös Univ, Budapest)
Post-Hartree-Fock calculations based on the divide-and-conquer method
7. 2007.04.27 Zsófia Szalay (Eötvös Univ, Budapest)
Monte Carlo simulation of dynamic NMR spectra
6. 2007.02.08 Zoltán Rolik (LTC)
A sparse full-CI algorithm
5. 2006.12.19 Péter Szalay (LTC)

Triplet instabilities in doublet systems

4. 2006.11.17 Andrzej Okninski (Univ of Kielce, Poland)
Chaotic Operator Dynamics
3. 2006.09.09 Péter Surján (LTC)
Potential use of Singular Spectral Operators
2. 2006.08.24 Bijaya Kumar Sahoo (Max-Planck Institute for the Physics of Complex Systems,
Dresden, Germany)
Applications of the Relativistic Coupled-cluster Theory to High Precision
Calculations in Atoms
1. 2006.08.09 Reinhold Fink (Univ of Würzburg, Germany)
New perturbation theory approaches to the electron correlation problem

További információ:

Dr. Surján Péter
egyetemi tanár
e-mail: surjan@chem.elte.hu

Dr. Szalay Péter
egyetemi tanár
e-mail: szalay@chem.elte.hu

Elválasztástechnikai Oktató és Kutató Laboratórium (EKOL)

Az Elválasztástechnikai Kutató és Oktató Laboratórium (EKOL) az elmúlt három év során működésével bizonyította, hogy a szokatlan, együttműködéses üzemeltetési forma nemcsak kiváló ötlet, hanem a gyakorlatban sikeresen kivitelezhető megoldás. Az együttműködő felek komoly elkötelezettségének jele, hogy az elmúlt időszakban sok tekintetben a gyarapodás jellemezte leginkább a laboratóriumot. A Kromat Kft. és a WESSLING Kht. jóvoltából folyamatosan bővült műszerparkunk. Ugyancsak e két partnernek köszönhetően folyamatosan biztosított a megnövekedett műszerpark üzemeltetése. Ez a növekedés egyben lehetővé és szükségessé tette az EKOL-ban dolgozó hallgatók létszámának növekedését. Mindezt a Kémiai Intézet a rendelkezésre álló terület egy irodahelyiséggel és egy műszeres laboratóriumi helyiséggel való bővítésével támogatta.

A laboratórium létét megalapozó együttműködési szerződés szellemének megfelelően egyaránt nagy súlyt fektettünk az egyetemi oktatási és a kutatási feladatok ellátására. E két feladat egyszerre jelentkezik a TDK munkákban, szakdolgozatokban és a PhD kutatásokban. Egyaránt büszkék vagyunk a megszületett dolgozatok mennyiségére és minőségére. Kende Anikó „Mintaelőkészítési és mintabeviteli módszerek élelmiszerek növényvédőszermaradékainak gázkromatográfiás meghatározásában” című doktori disszertációjának pozitív bírálatai és summa cum laude minősítése már 2006-ban egyértelmű elismerés volt az EKOL munkájának színvonalával kapcsolatban. TDK-s hallgatóink egyaránt büszkélkedhetnek a házi és az OTDK elért eredményeikkel (I-III. díjakkal, Tóth Tibor díjakkal). Az elmúlt három tanév több mint 10 szakdolgozójának mindegyikéről elmondhatjuk, hogy a végzést követően sikeresen elhelyezkedett, megállja helyét a munkaerőpiacon.

Akárcsak az előbb említett dolgozatok, kutatási projektjeink is széles spektrumot öleltek és ölelnek fel. Analitikai módszerfejlesztéseink témaköreinek változatosságát érzékeltetendő példaként említhetjük az élelmiszeranalitika területéről a növényvédőszermaradék vizsgálatokat, a környezet analitika területéről a felszíni vizek gyógyszerhatóanyag maradványainak vizsgálatát, a talajok illékony szerves szennyezőinek vizsgálatát, vizek PAH szennyezéseinek meghatározását. Az égésgátlók meghatározása polimerekben, vagy az allergének kimutatása kozmetikai termékekből a termék ellenőrzések területére sorolható. Külső partnerekkel való együttműködéseink jó példái a karotinoidok vizsgálata énekesmadarak tojásaiban (ELTE Állatrendszertani és Ökológiai Tanszék), illetve a robbanóanyag-analitikai feladatok megoldása (Nemzetbiztonsági Szakszolgálat). Jelenleg két doktoranduszunk is dolgozik doppinganalitikai területen.

Saját kutatásaink mellett az Intézet több kutatója, kutatólaboratóriuma számára biztosítunk kutatásaihoz analitikai háttérrel.

A kutatási feladatok ellátása mellett modern műszerparkunkat az oktatási feladatok ellátásába is bevonjuk. Az oktatási rendszer átalakulása nyomán változó laboratóriumi gyakorlatok a laboratórium terheit számottevően növelik. A 2008/2009-es tanévtől új laboratóriumi gyakorlatokat indítottunk. 2008 őszén bekapcsolódtunk a Környezettan BSc szakosok Környezetminősítés című gyakorlatába. 2009 tavaszán elindítottuk az Elválasztástechnikai laboratóriumi gyakorlatot a Kémia BSc hallgatók számára. A következő félévben szintén előzmények nélküli, új laboratórium gyakorlat indítására kerül sor a Kémia MSc szakosok számára.

Az ELTE Kémiai Intézetének jó hírnévéhez a nemzetközi folyóiratban elhelyezett publikációink és hazai, valamint nemzetközi konferenciákon való részvételünk mellett laborlátogatásokkal és a népszerűsítő programokban (Alkímia Ma, Kutatók Éjszakája) való részvétellel egyaránt hozzájárulunk.

További információ:

Dr. Eke Zsuzsanna
egyetemi tanársegéd
e-mail: eke.zsuzsanna@wirec.eu

Fizikai Fémorganikus Kémiai Laboratórium (FFKL)

A Fizikai Fémorganikus Kémiai Laboratórium (FFKL) 2006-ban prof. Szepes László irányításával jött létre. A laboratórium belső tagjai Bódi András, Csonka István, Frigyes Dávid, Gengeliczki Zsolt, Sztáray Bálint és Vass Gábor voltak.

Személyi változások:

Bódi András 2006-ban, Csonka István 2007-ben, Frigyes Dávid, Gengeliczki Zsolt és Sztáray Bálint 2008-ban távoztak az egyetemről és a laboratórium külső tagjaként folytatták munkájukat.

Révész Ágnes és Pongor I. Csaba 2007-ben, továbbá Pasinszki Tibor 2008-ban csatlakozott a laboratóriumhoz, mint belső tagok.

A laboratórium fő kutatási témái:

1. Fémorganikus vegyületek szintézise inert atmoszférás technikák alkalmazásával
 - kobalt-izonitrilek előállítása
 - kalkokarbonil-komplexek előállítása
 - króm-furoxán komplexek előállítása
2. Ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS) és fotoelektron-fotoion koincidencia spektroszkópia (PEPICO)
 - fémorganikus asszociátumok szerkezetvizsgálata
 - átmenetifém komplexek szerkezetvizsgálata
 - tiadiazolok szerkezetvizsgálata
 - ligandum-fém kölcsönhatás energetikájának vizsgálata
3. Instabil vegyületek előállítása és szerkezetvizsgálata
 - trimetilszilil-, trimetilgermil- és trimetil-sztannil gyökök vizsgálata
 - nitril-szulfidok és nitril-oxidok vizsgálata
4. Kapcsolódó elméleti kémiai számítások
 - elektron és térszerkezet számítása
 - ionizációs energiák, rezgési frekvenciák és UV elnyelések számítása
 - reakciómechanizmusok számítása

Nemzetközi kutatási együttműködések:

- Prof. Nicholas P. C. Westwood, University of Guelph, Ontario, Kanada
- Prof. Tomas Baer, University of North Carolina, Chapel Hill, N.C., USA
- Prof. Alberto Modelli, Istituto Chimico „G. Ciamician”, Università di Bologna, Bologna, Olaszország

Publikációs tevékenység:

A laboratórium belső tagjai a fenti időszakban 1 könyvfejezetet és 27 tudományos közleményt írtak, valamint 16 előadást (szóbeli, illetve poszter) tartottak hazai és nemzetközi konferenciákon. A tudományos közlemények összesített impakt faktora 79,8.

További információ:

Dr. Pasinszki Tibor

egyetemi docens

e-mail: pasinszki@chem.elte.hu

Határfelületi- és Nanorendszerek Laboratóriuma (HNL)

A Laboratórium tevékenysége három fő területre csoportosítható, ugymint elméleti és kísérletes munkák, valamint számítógépes szimulációk. A munkacsoport tenzidek, polimerek, polielektrolitok, biopolimerek és ezen komponensek oldatban és határfelületeken képződő komplexeinek tanulmányozásával foglalkozott.

Elméleti munkák

Modell kidolgozása a tenzidek anomális hidrofób kölcsönhatásának értelmezésére.

Modell kidolgozása a vizes oldatok felszínén adszorbeálódott ionos tenzidek elektromos szerkezetének leírására és az ellenionok szerepének értelmezésére.

Kísérletes munkák

Neutrális fésűs polimerek és ionos tenzidek kölcsönhatásának vizsgálata (tenzidkötési izotermák).

Ellentétesen töltött makromolekulák és ionos tenzidek közötti kölcsönhatás (kötési izotermák, DLS, elektrokinetikai potenciál mérések).

Polimer homológ sor szabadfelszíni adszorpciójának és a polimer-tenzid együttes adszorpciójának vizsgálata (felületi feszültség mérések).

Langmuir-Blodgett, rendezett szerkezetű - biodegradábilis polimer - molekulafilmelek előállítása, kémiai és morfológiai jellemzése (nedvesedés vizsgálat, XPS és AFM mérések).

Lipid-polielektrolit kölcsönhatás tanulmányozása fluid határfelületen, egyszerű és összetett sejtmembrán modellek alkalmazásával.

Tüdő felületaktív anyagok és antibakteriális hatóanyagok kölcsönhatása, Langmuir-monoréteges modellvizsgálatok az irányított gyógyszertranszport tervezéséhez (SFG mérések).

Biokompatibilis és biodegradábilis polimerek alkalmazása gyógyszerhordozó nano- és mikrogömböcskeként (fényszórás, XPS mérések).

Biokompatibilis felületmódosítás sejtszelektív letapadást biztosító polimer bevonatok kifejlesztésével (AFM, nedvesedés vizsgálat)

Számítógépes szimulációk

Határfelületek és e felületeken történő adszorpció vizsgálata (ionos tenzidek adszorpciója oldatuk szabad felszínén).

Epesavók vizes közegben alkotott aggregátumainak (micelláinak) vizsgálata.

Lipid membránok vizsgálata.

Az eredményekről 53 publikáció jelent meg, melyek összesített impakt faktora 154, a független hivatkozások száma 68.

További információ:

Dr. Gilányi Tibor

egyetemi tanár

e-mail: gilanyi@chem.elte.hu

Kémiai Informatika Laboratórium (KIL)

Klasszikus vízmodellek segítségével végrehajtott jég és víz szimulációk:

A jégnek 15 ismert kristályos módosulata van, amelyek a hőmérséklet és a nyomás függvényében eltérő tartományban fordulhatnak elő termodinamikailag stabilan, vagy instabilan. A végrehajtott szimulációk alapján született fontosabb megállapításaink, hogy a nagy nyomáson létező módosulatok (jég VII,VIII) energiáját a nem polarizálható potenciálmodellek túlbecsülik; a proton rendezetlen fázisokban a rendezetlenség mértéke kimutathatóan eltérő energiákat szolgáltat, amit figyelembe kell venni fázisdiagramok számításánál.

Klasszikus polarizálható vízmodell előállítás:

Készítettünk és egy sor makroszkópikus tulajdonságra teszteltünk egy potenciálmodellt, amely a polarizáció mellett figyelembe veszi a molekulák polarizáció okozta méretváltozásait is. Egy létező modellt, pedig optimalizáltunk és számítását gazdaságossá tettük.

Víz-molekulafürt anionok szimulációja:

Szimulációs vizsgálatokat hajtottunk végre semleges víz-molekulafürt-anionok elektron megkötésére alkalmas lokalizációs helyeinek felderítésére vonatkozóan. Vizsgálataink kiterjesztettük szimulációs vizsgálataink a különböző állapotú víz/levegő határfelületeken stabilizálódó extra elektron szerkezeti, energetikai és dinamikai tulajdonságainak jellemzésére. Szimulációs vizsgálatokat hajtottunk végre 300 K hőmérsékletű víz/levegő határfelületen, 200 K hőmérsékletű túlhűtött víz/levegő határfelületen, 200 K hőmérsékletű jég/levegő határfelületen és 100 K hőmérsékletű amorf jég/levegő határfelületen stabilizálódó felesleg elektron tulajdonságainak jellemzésére.

Időkorrelációs függvények alkalmazása gerjesztett elektronállapotok megszűnésének sebessége számítására:

Munkánk során a Fermi-féle aranyszabályból kiinduló, az elektronállapot relaxációjának sebességére vonatkozó új formalizmust alkalmaztuk. A formalizmus alkalmazásával megmutattuk, hogy az egyensúlyi, gerjesztett állapotú hidratált (és metanolban szolvatált elektron) élettartama drámaian csökken az időkorrelációs függvények kvantum korrekciójának hatására. A kvantumosan korrigált élettartamok jóval 100 fs alatt találhatók. Munkánkban ezen meglepő eredményeket elemeztük, s felállítottunk egy kinetikai modellt, mely az elektronátmenet mellett a folyadék relaxációjának hatását is figyelembe vette. A kinetikai modell alkalmazásával bebizonyítottuk, hogy eredményeink teljesen konzisztensek a kísérleti gerjesztett állapotú élettartamokkal (néhány 100 fs).

Inverz QSAR:

Módszert dolgoztunk ki flexibilis molekulák bioaktív konformációjának megtalálására. Az eljárás lényege, hogy a konformáció és a kötődés valószínűsége között felállított összefüggés értelmében a legjobban korreláló közös konformáció a szimulációk trajektóriáiból kiválasztható. A módszert sikerrel alkalmaztuk mucin építőpéptidek aktív konformációjának meghatározására.

PFLR-QSAR:

Új, lineáris összefüggésen alapuló, többdimenziós interpolációs eljárást dolgoztunk ki, melyet sikerrel alkalmaztunk 3D QSAR környezetben. Az eljárás nagy előnye, hogy a számításgépes rész elvégezhető a prediktálandó aktivitások, tulajdonságok ismerete nélkül, így általános modell készíthető és együttműködés esetén az együttműködő fél nem kell, hogy megossza a számított aktivitás értékeket, mégis kaphat ezek predikciójához szükséges interpolációs egyenleteket.

Szelektív hűtésen alapuló molekuladinamikai szimuláció:

Új eljárást dolgoztunk ki, melynek célja (nem-egyensúlyi) konformációk gyors és hatékony előállítására. A módszer lényege, hogy az aktuálisan nem érdekes koordinátákat nem az eddig szokásos módon rögzítjük, hanem csak szelektíven hűtjük, ezzel elérve, hogy a trajektória mindig a potenciális-energia felület közelében maradjon, így a molekula még a vizsgált altér magas kinetikus energiája mellett is "szép", a kötéshossz-kötésszög térben alacsony hőmérsékletnek megfelelő állapotot mutat. Továbbra is folytatjuk a szerves kémiai reakciók kvantumkémiai vizsgálatát.

Force_matching módszer:

Kifejlesztettük a potenciál alapú analógját az ún. Force-matching módszernek. Az eljárásunk segítségével egy bármilyen összetett módon (pl. kvantummechanikai kölcsönhatásokkal) szimulált rendszer több konfigurációjára számolt energiák és a párkorrelációs függvények ismeretében párkölcsönhatási potenciálok határozhatóak meg. Egy konferencián áttekintő előadást tartottunk az elmúlt évtizedek olyan szimulációs módszereiről, melyek célja a statisztikus mechanikai inverz probléma megoldása volt. Az előadás anyagából review-t készítettünk.

Coulomb kölcsönhatás számolása:

3D-s, periodikus rendszerek Coulomb kölcsönhatásának számolásához párkölcsönhatás jellegű paraméterezett polinom és racionális törtfüggvényeket számoltunk. A javasolt függvényeket olyan szimulációs programokban érdemes használni, ahol a program kódja alapvetően párkölcsönhatások számolására lett felépítve, mivel ilyenkor a módszerünkkel a program minimális átírásával megoldható a periodikus Coulomb kölcsönhatás számolása.

Megvizsgáltuk, hogy egy kristály makroszkopikus alakjából milyen ismereteket lehet szerezni a kristálynövekedés mikroszkopikus kinetikájával kapcsolatban. Az ún. kinetikai Monte Carlo szimulációt genetikus algoritmusos paraméterbecsléssel egyszerre kombináltuk. A karbamid kristályra kapott kinetikai állandóink jó kvalitatív egyezést mutattak a korábbi numerikus kísérletek eredményeivel. Kristálynövekedési kinetikai állandók meghatározására egy másik új módszert is kidolgoztunk: metadinamikával kombinált molekuláris dinamikai szimulációk segítségével a folyadék-szilárd argon határfelületet vizsgáltuk.

Adatmátrixok hasonlósága:

Matematikai módszert dolgoztunk ki adatmátrixokban levő rejtett hasonlóságok felderítésére. A módszer célja az, hogy az eredeti mátrix sorait és oszlopait olyan sorrendbe tesszük, hogy a hasonló objektumok sorai egymás mellé kerülnek, és a hasonlóságért felelős tulajdonságok pedig az adatmátrixnak az adott soraihoz közeli diagonális területére.

További információ:

Dr. Baranyai András
egyetemi tanár

e-mail: bajtony@chem.elte.hu

Kiroptikai Szerkezetvizsgáló Laboratórium (KSzL)

Az NKTH támogatással beszerzett vibrációs cirkuláris dikroizmus (VCD) spektrométer új utat nyitott a szerkezetvizsgálat területén. Jelenleg ez az egyetlen ilyen műszer Magyarországon. Az OTKA NI68466 pályázat lehetővé tette a KSZL számítástechnikai hatékonyságának növelését és az elektronikus cirkuláris dikroizmus (ECD, CD) és VCD spektrumok elfogadható időn belül történő kiszámítását. Így bővíteni tudtuk a saját kezdeményezésű kutatások körét.

1. Királis koronaéterek és komplexeik vizsgálata

A Huszthy Péter egyetemi tanárral (BMGE Szerves Kémia Tanszék, jelenleg Szerves Kémia és Technológia Tanszék) folytatott együttműködés keretében sor került egy királis akridino-18-korona-6 éter állófázissal töltött oszlop készítésére és tesztelésére, valamint diarilfoszfinát illetve diarilfoszfinosav alapú új típusú koronaéterek spektroszkópiai jellemzésére.

Közlemények száma 3

2. Dinukleáris Rh-komplexek szerkezetvizsgálata

A KSZL munkatársainak sikerült előállítani az alábbi szerkezetű, királis ligandumo(ka)t tartalmazó dinukleáris Rh-komplexeket: $Rh_2(O-Phe-Z)_n(O-Ac)_{4-n}$

[rövidítve $Rh_2L_1-Rh_2L_4$; $n=1-4$; O-Phe-Z a benziloxikarbonil-L-fenilalanin anionja, O-Ac=acetát]

Flash kromatográfia, majd preparatív HPLC segítségével sikerült elkülöníteni az $Rh_2L_1-Rh_2L_4$ komplexeket. Tömegspektrometriás szerkezetigazolást követően felvettük a komplexek ECD spektrumát különböző oldószerekben és a kirotikai viselkedés alapján javaslatot tettünk a komplexek szerkezetére. A vizsgálatok jelenleg is folynak.

Közlemények száma 2

3. Külföldi együttműködések

3.1 Peptidek, glikopeptidek és peptidmimetikumok, valamint fehérjék ECD vizsgálata

A KSZL kutatási tevékenységét elődjének (Kiroptikai Spektroszkópiai Laboratórium, KSL) az 1990-es években történő alapítása óta külföldi együttműködések segítik elsősorban az NMR és számítástechnikai háttér biztosításával. 2000 után egyre nagyobb szerephez jutottak azok a kutatások, amelyekben a KSZL és munkatársai kirotikai (főleg ECD spektroszkópiai) vizsgálatokkal vesznek részt.

Közlemények száma 9

4. Intézetben belüli együttműködések

4.1 Peptid- és fehérjekémiai kutatások

A Szerves Kémiai Tanszék (SZKT) kutatási tevékenysége nem választható el az MTA Peptidkémiai Kutatócsoportjának munkájától. A Kutatócsoport a szintetikus és biológiai hátteret biztosítja, a KSZL ECD spektroszkópiai vizsgálatokat végez a szerkezet-biológiai hatás közötti kapcsolat felderítése céljából.

Közlemények száma 5

4.2 Mátrix izolációs FT-IR és VCD spektroszkópiai vizsgálatok

A KSZL a VCD spektroszkópiai háttér biztosításával segítette ezeket a kutatásokat

Közlemények száma 3

4.3 Fluorkémiai kutatások

Reszolválás hatékonyságának ECD spektroszkópiai ellenőrzése

Közlemények száma 1

5. Hazai együttműködések

A hazai együttműködők a szintetikus – esetenként az NMR spektroszkópai hátteret – biztosították az ECD és egyre inkább a VCD spektroszkópai vizsgálathoz

Közlemények száma 6

További információ:

Dr. Hollósi Miklós

egyetemi tanár

e-mail: hollosi@chem.elte.hu

Kolloid és Szupramolekuláris Rendszerek Laboratóriuma (KSzRL)

A Laboratórium alapításakor megfogalmazott céloknak megfelelően, ciklodextrinek szupramolekuláris oldataiban, kolloid diszperz rendszereiben, valamint kohezív rendszereken, és határfelületeken végeztünk alap- és alkalmazott kutatásokat. Kutatómunkánk fő tématerületei:

- Kolloidális- és szupramolekuláris gyógyszerhordozók stabilitásának és oldatbeli kölcsönhatásainak tanulmányozása. Ciklodextrin tartalmú liposzóma diszperziók kinetikai állandóságának vizsgálata, a részecskék fizikai stabilitásának, felületi- és felületi elektromos sajátságai lehetséges szabályozása célzott hatású komplex hordozók kifejlesztésére (Csempez Ferenc, Puskás István, Süle András, Sente Lajos).
- Ciklodextrinek és alkalmas vendégmolekulák szupramolekuláris komplexképzésének vizsgálata. A keletkezett asszociátumok összetételének és stabilitásának jellemzése. Szupramolekuláris komplexek elválasztás-technikai és technológiai alkalmazásai (Barcza Lajos, Horváthné Otta Klára, Orgoványi Judit).
- α - és β - ciklodextrinokkal végzett korábbi kutatásaink bővítése új generációs ciklodextrin (CD) származékok komplexképzési viszonyainak tanulmányozásával. Klasszikus analitikai és műszeres vizsgálatok az eddig kevésbé tanulmányozott γ -ciklodextrin és az új generációs pozitív töltésű kvaterner ammónium származékok (QA- α -CD, QA- β -CD, QA- γ -CD) zárványkomplex-képzésének vizsgálatára (Barczáné Buvári Ágnes, Barcza Lajos, Sebestyén Zita).
- Neutrális és polielektrolit jellegű gélszorbensek komplex vizsgálata, potenciális aktívanyag hordozó és elválasztás-technikai szerepe. Pseudo polielektrolit rendszerek vizsgálata (duzzadás, kötődés) elsősorban a szorpciós folyamatok során tapasztalt néhány alapvető jelenség tisztázására (Nagy Miklós, Horváth Judit).
- Nedvesedési jelenségeket termosztatikai vizsgálata. Háromfázisú rendszer szilárd/gőz határfelület szerkezetével összefüggő autofóbia jelenségének, és a vonalfeszültség jelentésének értelmezése (Pászli István, Frecskáné Csáki Katalin).

Az akkreditációs időszakban a belső tagok kutatómunkájáról 14 referált közleményben számoltunk be (publikációs lista, IF értékek mellékelve), és 1 magyar szabadalom is készült. A referált közleményekre ezideig 15 független hivatkozás történt. Nemzetközi és hazai konferenciákon 22 előadást/poszter-bemutatót tartottunk. A Laboratórium társult tagjainak mintegy 15 további publikációja jelent meg.

Megkülönböztetett figyelmet szántunk és fordítottunk PhD hallgatók bevonására a kutatómunkába. A fent vázolt kutatások eredményeiből ez ideig az ELTE Kémiai Doktori Iskolában 3, a SOTE Gyógyszerésztudományi Doktori Iskolában pedig 1, summa cum laude minősítéssel megvédett PhD doktori értekezés készült. További két PhD hallgatónk áll gyógyszerésztudományi doktori védés előtt, a Laboratórium tagjai 3 diplomamunkát készítő hallgató kutatásit is irányították.

PhD doktori fokozatot szerzett:

- Orgoványi Judit (2006): Növényvédőszeres kölcsönhatása ciklodextrinokkal, témavezető: Horváthné Otta Klára.
- Horváth Judit (2007): Többértékű ellenoinok szerepe polielektrolit vizes oldatok termodinamikájában, témavezető: Nagy Miklós.
- Csernák Orsolya (2008): A protonálódás hatása ciklodextrin zárványkomplexek stabilitására, témavezető: Barcza Lajos és Barczáné Buvári Ágnes
- Puskás István (2008): Oldott ciklodextrinek és makromolekulák hatása liposzóma diszperziók kinetikai állandóságára, témavezető: Csempez Ferenc.

Fokozatszerzés előtt:

Süle András (2009): Ciklodextrinek molekuláris és kolloidális kölcsönhatásai, témavezető: Csempez Ferenc.

Sebestyén Zita (2010): Új generációs ciklodextrinek zárványkomplex képzésének vizsgálata, témavezető: Barczáné Buvári Ágnes.

A Laboratórium 2006-ban 1.246.000 Ft, 2007-ben pedig 1.219.000 Ft. támogatásban részesült. A Laboratórium személyi összetétele megalakulása óta jelentősen megváltozott. Barcza Lajos professzor úr távozása fájdalmas veszteség.

Ciklodextrinekkel kapcsolatos kutatásainkat a Cyclolab Kutató Fejlesztő Kft.-vel szakmai együttműködésben végeztük. Jövőbeli kutatásaink alapjait is az együttműködés képezi. Kiemelt kutatási területként tervezzük kolloid- és szupramolekuláris gyógyszerhordozók stabilitásának és oldatbeli kölcsönhatásainak további tanulmányozását. Ciklodextrinek szupramolekuláris komplexképzésének kutatását környezetvédelmi szempontból releváns vendégmolekulák vizsgálatára szándékozunk kiterjeszteni. Nem Brown-mozgó rudak irányfüggő ülepedési tulajdonságainak vizsgálata és kompozit térhálók termodinamika modellezése a kutatási témák kolloidfizikai irányú szélesítését jelentheti.

További információ

Dr. Csempez Ferenc

egyetemi docens

e-mail: csf@chem.elte.hu

Szerves Szintézisek Laboratóriuma (SzSzL)

A laboratórium szerves vegyületek és kulcs-intermedierek előállítását végzi néhány mg – több kg méretben. A termékek izolálását ortogonális fázisok segítségével hajtjuk végre. A termékizolálás során hatékony elválasztási technikák alkalmazására kerül sor, melyek a legújabb fluoros kétfázisú (*fluorous biphasic system*) módszerektől a klasszikus vízgőz-desztillációig terjednek.

Korszerű és hatékony szintetikus eljárások tervezésében kulcsfontosságú az előállított vegyületek molekulaszervezete és makroszkopikus fizikai-kémiai tulajdonságai kapcsolatának megismerése, beleértve a termékek és a reakció-komponensek abszolút – és relatív oldhatóságát is.

A laboratórium további célja biztonságos és hatékony eljárások kidolgozása ‘*hasznos szerves molekulák*’ és ‘*korszerű anyagok*’ előállítására, azok hazai és/vagy nemzetközi együttműködés keretében történő vizsgálata céljából.

Kulcsszavak: szintézis, elválasztás, optikai rezolválás, szerves kén, fluoros kémia, kubán, mezogén, illatszer, korszerű anyagok, monoréteg-stabilizált klaszterek, hordozós reagensek, speciális vegyszerek, fotokémia, oldódó fém redukció, középnyomású szintézis (50-60 bar), kombinatorikus kémiai prekursorok; szilárdfázisú szintézis, mikrohullámú szintézis, peptidszintézis, kapilláris elektroforézis.

Kutatási témák, ill. vizsgált anyagok

Különleges szénhidrogén származékok szintézise és reakcióik vizsgálata. Racém karbonsavak hatékony rezolválása különleges módszerekkel. Fluoros kémiai szintézisek és elválasztások folyékony perfluoralkánok, ill. szuperszoichimétrikus grafitfluoridszerű szeretlen polimer szénfluorid (CF_{1.33}) – ipari-szén alapú nanokompozit-anyagok alkalmazásával. Mikrohullámmal elősegített peptid-szintézisek.

A Laboratórium hazai és külföldi kapcsolatai

(1) Topokémia és folyadékkristályok: MTA KFKI Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet, projektvezető: JI.

(2) Szuperszoichimétrikus grafitfluorid fluoros alkalmazásai: Nikolai Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk, Russia, projektvezető: RJ.

(3) Szintézis-eljárásfejlesztés. Bizalmas ipari megbízások munkák: Analytical Services, Medizintechnisches Zentrum Aachen Pauwelsstrasse 19 52074 Aachen, Germany, projektvezető: JI.

(4) Szintézis-eljárásfejlesztés. Bizalmas megbízások munkák: ELTE- Mondophor GmbH, München, projektvezető: SzD

(5) Fluoros szenzorok fejlesztése – fluoros ionoforok szintézise: Dr. Philippe Bühlmann, University of Minnesota, Minneapolis, USA; projektvezető: RJ

(6) Mikrohullámmal elősegített szintézisek: C. O. Kappe, University of Graz; projektvezető: DG

Példák kutatott témákra

Kubán-dikarbonsav szintézise és alkalmazásai

Irodalmi adatok alapján (N.B. Chapman, *et al.* 1970; T.Y. Luh, *et al.* 1972) hatékony eljárást dolgoztunk ki a címben nevezett különleges szénhidrogén származék nagybani előállítására. Az utóbbi intermediérből elkészíthető kiindulási vegyületek kulcsszerepet játszottak újabb

folyadékkristályos anyagok kifejlesztésében; továbbá ún. molekuláris ‘csapágy-forgórész’ elemeket tartalmazó anyagfajták és topokémiai reakciók felfedezésében. *Ez a szintézis izgalmas példa egy policiklusos-vázrendszer kialakítására, ahol a reakciók között halogénezés, elimináció, átrendeződés és fotokémiai elektro ciklizáció is szerepel.*

Fluoros kémiai kutatások

Itt minden különös viselkedés a fluoratomoknak köszönhető. A rendkívül nehezen oldódó kék színű Co-ftalocianin perfluoralkánban oldhatóvá tehető, ha a ‘hasonló hasonlót old’ szabályt követve annak molekuláit becsomagoljuk perfluoralkánszerű (CF₃(CF₂)₉-) burokba. A perfluoralkánok és a szerves oldószerek hőmérsékletfüggő elegyedésén alapul az ún. fluoros kétfázisú kémia, mely felfedezését követően az elmúlt 15 évben nagy fejlődésen ment keresztül. Ez a koncepció új utat nyitott homogén katalizátorok és reagensek immobilizálására és visszanyerésére

Irodalom: (a) Horváth, I. T.; Rábai, J. *Science* **1994**, 266, 72; (b) Horváth I.T.; Rábai J. US Patent 5,463,082 (Exxon) October 31, **1995** (application: July 8, 1993); *Chem. Abstr.* **123** (1995) 87349.; (c) ‘Fluorous Synthesis and Separation’ in: *Fluka ChemFiles* (Sigma-Aldrich.com) **2006**, 4 (9) 1-14; (d) ‘Green Chemistry: Fluorous Chemistry’ In: *TCI Product Literature*, **2007**, March, R-5064E; (e) <http://www.fluorous.com>.

Racém-karbonsavak rezolválása különleges módszerekkel

(1) *Rezolváló-agens gyorsan kiválasztható; (2) Optimalizált eljárás paraméterek; (3) Egyszerű feldolgozás és magas optikai hozam.*

Publikációk: 27 közlemény referált folyóiratokban.

További információ:

Dr. Rábai József

egyetemi docens

e-mail: rabai@elte.hu

Környezetkémiai és Bioanalitikai Laboratórium

A **Környezetkémiai és Bioanalitikai Laboratórium** tevékenysége szorosan összekapcsolódott az ELTE Környezettudományi Kooperációs Kutató Központ munkájával. Ennek megfelelően az ipari partnerek által, illetve NKTH finanszírozással az alábbi tématerületeken folytattunk kutatómunkát:

- 1.) Városi aeroszolok méret szerinti kémiai és morfológiai jellemzése.** Finanszírozók: Fővárosi Önkormányzat és OTKA pályázat.
Ocskay Rita (témavezető Salma Imre) már 2008-ban megvédte doktori fokozatát. Muránszky Gábornak (témavezető: Óvári Mihály) 2008 augusztusában letelt a doktori ösztöndíja, jelenleg a Miskolci Egyetemen tanársegéd, védésére feltehetően 2010 első félévében kerül sor. Borsos Tibor doktori munkáját 2008-ban kezdte meg ezen a tématerületen (témavezető: Salma Imre).
- 2.) Szennyvizekben és felszíni vizekben lévő gyógyszermaradványok identifikálása és mennyiségi meghatározása.** Támogatók: Fővárosi Csatornázási Művek, Organica Környezettechnológiák Zrt. és az NKTH.
Sebők Ágnes doktori ösztöndíja 2008-ban lejárt, jelenleg a RICHTER ösztöndíjával támogatva 1 év alatt elkészítette doktori disszertációját, amelynek védésére 2009 őszén kerül sor (témavezető: Perléné Molnár Ibolya). Helenkár András doktori ösztöndíjas periódusa 2009 augusztusában zárul. Doktori disszertációját készíti. Védésére várhatóan 2010 első félévében kerül sor (témavezető: Zsigrainé Vasánits Anikó).
- 3.) Folyami üledékekben és szennyvíziszapokban megkötött gyógyszermaradványok meghatározására alkalmas extrakciós és tömegspektrometriai eljárások kidolgozása.** Támogatók: Fővárosi Csatornázási Művek és az NKTH.
Dobor József a Környezettudományi Doktori Iskola hallgatójaként Varga Margit docens asszony irányításával dolgozik ezen a területen. Munkabeszámolójára június 10-én kerül sor.
- 4.) Biológiai anyagrendszerek alkotóinak meghatározására alkalmas műszeres analitikai módszerek kidolgozása.** Támogatók: OTKA, KKKK.
Kőrös Ágnes SOTE doktori ösztöndíjával Perléné Molnár Ibolya vezetése alatt dolgozott nálunk a 2006-2008 közötti időszakban. PhD dolgozatát sikeresen megvédte 2009 májusában. Ugyancsak a SOTE ösztöndíjasaként dolgozik a laborban Polgári Zsófia és Szabó Zsuzsanna Szoboszlai Norbert témavezetésével. A két utóbbi doktorandusz munkája a sejtvonulatok röntgenspektrometriai módszerekkel történő mikroanalitikai jellemzésére, illetve gyógyszermaradványok meghatározására alkalmas LC-MS módszerek kidolgozására irányul.
- 5.) Kis rendszámú elemek totál-reflexiós spektrometriai meghatározására alkalmas mérés-technika fejlesztése.** Támogatók: Magyar-Osztrák Akció Alapítvány. Tarsoly Gergely III. éves kémia BSc hallgató Óvári Mihály vezetése alatt végzi a módszerfejlesztést. OTKD-n II. helyezést ért el.
- 6.) Szennyvíziszap fermentációjának követése enzimaktivitás vizsgálatokkal.** Támogatók: Fővárosi Csatornázási Művek, Organica Környezettechnológiák Zrt.
Kardos Levente doktorandusz 2005-2008 közötti időszakban Barkács Katalin irányítása mellett dolgozott ezen a területen. Jelenleg a Corvinus Egyetem tanársegédje, doktori disszertációját várhatóan 2010 első félévében adja be.
- 7.) Ólom izotóparányok meghatározása klinopioxénekben lézer ablációs ICP-MS módszerrel.** Támogató: OTKA és az MTA Geokémiai Kutatólaboratórium.
Tatár Enikő és Mihucz Viktor Gábor, együttműködve a TTK Közöttani és Geokémiai Tanszékével, kormeghatározás céljából fejlesztették ezt a műszeres analitikai eljárást.

- 8.) **Elemarányok meghatározása szupererős mágnesekben lézer ablációs ICP-MS módszerrel.** A Magkémiai Kutatólaboratórium munkatársaival közösen végzett kísérleteket Óvári Mihály vitte sikerre bevonva Tarsoly Gergely diákkörös hallgatót.
- 9.) **PET palackok, valamint a bennük tárolt ásványvizek és üdítőitalok Sb tartományának meghatározása ICP-MS módszerrel.** Támogató az Ásványvíz Szövetség és a Kémia Doktori Iskola.
Mihucz Viktor Gábor és Tatár Enikő közös témavezetésével Keresztes Szilvia doktorandusz dolgozik ebben a témakörben.

A laboratórium létrejötte óta eltelt időszakban 69 publikáció látott napvilágot referált folyóiratokban, illetve 2 könyv és 2 könyvfejezet megírásában vettek részt a laboratóriumhoz tartozó kutatók.

További információ:

Dr. Zárai Gyula
egyetemi tanár
e-mail: zaray@ludens.elte.hu

Magkémiai Laboratórium (MKL)

1. Szerkezetváltozások hatása kondenzált fázisok szabadterefogására

Ebben a témában elsősorban polimerek (amfil terhálók) duzzadási tulajdonságait, szerkezeti változásait tanulmányoztuk pozitronannihilációs spektroszkópia segítségével. A téma művelése egy PhD disszertáció megszületését is eredményezte (Marek Tamás).

2. Az Fe-EDTE és rokon komplexek hidrogén-peroxidos oxidációja mechanizmusának vizsgálata

A téma környezetvédelmi indíttatású, és a Florida Institute of Technology is részt vett benne Virender K. Sharma professzor közreműködésével. A témából írta PhD disszertációját volt laboratóriumi kollégánk Szilágyi Petra Ágota. A téma kidolgozása részben a CNRS Toulouse-i kutatóközpontjában zajlott, hála egy magyar-francia doktori képzési együttműködési szerződésnek.

3. Elektrokémiaiag-, párologtatással, ionkeveréssel és gyorshűtéssel előállított, mikrokristályos, amorf és kristályos ötvözetbevonatok és másként előállított rokonanyagok összehasonlító vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával és egyéb módszerekkel.

A téma igen szerteágazó, egyik fókuszpontjában az amorf állapotú fémes vas előállítása és tanulmányozása áll. Jelenleg egy PhD-dolgozat is készül ebben a témában.

4. Mágneses ellenállást mutató perovszkitok és spinellek vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával valamint mágneses és röntgendiffrakciós módszerekkel.

A Laboratórium egyik legradicionalisabb témája. Főleg Sr-La-kobaltátok, manganitek tanulmányozását jelentette (időnként bonyolultabb, molibdéntartalmú dupla perovszkitok). A mágneses tulajdonságok mérése ügyében fontos együttműködés alakult ki az ATOMKI-val.

5. Az ultrafinom légköri aeroszol

Egyik külső tagunk (Salma Imre) témája, amely igen sok értékes publikációt, és nem elhanyagolhatóan a téma művelőjének MTA doktori címét hozta.

További információ:

Dr. Homonnay Zoltán

egyetemi tanár

e-mail: homonnay@ludens.elte.hu

Molekulaspektroszkópai Laboratórium (MSL)

1. Kutatóhely/Kutatócsoport/Szervezet neve:	Molekulaspektroszkópai Laboratórium
2. Profil:	Alapkutatás/Alkalmazott kutatás/Kísérleti fejlesztés
3. Kulcsszavak:	Elméleti molekulaspektroszkópia, kvantumkémia, rezgési (IR és Raman) spektroszkópia, VCD spektroszkópia, mátrixizolációs spektroszkópia
4. Kutatási terület:	<ul style="list-style-type: none"> • Nagy- és kis felbontású, kísérleti és ab initio molekuláris spektroszkópia. • Földi üvegház hatású gázok spektroszkópiája. • Ab initio termokémia. • Adatbázis alapú molekulaspektroszkópia. • Mátrixizolációs spektroszkópia. • Reaktív molekulák és gyökök spektroszkópiája. • „Biomelekulák” spektroszkópai vizsgálata. • Spektroszkópai műszerfejlesztés.
5. Ezekből az ipari szférában alkalmazható kutatások:	<ul style="list-style-type: none"> • Spektroszkópai adatbázis építés. • Nagyfelbontású szinképek automatikus asszignációja. • MARVEL: Measured active rotational-vibrational energy levels program.
6. Piaci hasznosításhoz szükséges idő: (Mennyi idő szükséges a kutatási eredmények hasznosításához –becsült.)	Azonnali – 2 év.
7. Kutatást támogató pályázati források megjelölése:	OTKA, NKTH, Tét, EU, INTAS, MTA-DAAD
8. Emberi erőforrás:	Három fő főállású ELTE alkalmazott, változó számú PhD és MSc hallgató (kb. 7-8 fő átlagosan)
9. Pályázatok: (Mely sikeres pályázatokban vett/vett részt 2006-tól? Milyen státuszban?)	Vezető: OTKA, NKTH, Tét, MTA-DAAD Tag: EU FP6 MC-RTN Quasaar, INTAS, IUPAC TG, IUPAC TG
10. Speciális eszközök: (Felsorolás-szerűen, amennyiben valami speciális eszközzel rendelkezik a kutatóhely)	(1) Beowulf számítógépes klaszterek (2) FT-IR és FT-Raman spektrométer
11. Termékek, szolgáltatások: (Piacorientáltan, ami esetleg kijánlható mérési, fejlesztési szolgáltatás)	
12. Hasznosított kutatási eredmények formája/száma 2006-tól (Szabadalom, know-how, ipari partnerekkel kötött szerződések)	0
13. Kutatási együttműködések (Egyetemen,	Egyetemek: University College London

egyéb felsőoktatási intézménnyel, cégekkel, egyéb)	(UK), University of Georgia (GA, USA), University of Giessen (Németország), Univerité Paris 7 et 12 (Franciaország), University of Lille Cégek: Quantemol (UK), Poliphon Kft. (Magyarország), PQS llc (USA)
--	---

Elérhetőség:

Kutatóhely/Kutatócsoport vezetőjének neve:	Prof. Dr. Császár Attila
Címe:	1117 Budapest, Pázmány sétány 1/A
Tel.:	(06-1)372-2929
Fax:	(06-1)372-2592
E-mail:	csaszar@chem.elte.hu
Honlap:	http://theop11.chem.elte.hu

Reaktív specieszek vizsgálata és fotokémiai vizsgálatok

- Vizsgáltuk az *i*-propil-nitrit és az *n*-propil-nitrit fotokémiai bomlását Ar mátrixban. Főtermékként sikerült kimutatnunk HNO-t, acetont, HNO·aceton komplexet, valamint acetaldehidet és nitrozó-metánt az *i*-propil-nitrit fotolízisekor, míg HNO-t, propanolt és cisz-1-nitrozó-propanolt az *n*-propil-nitrit fotolízisekor. Kis mennyiségben sikerült előállítanunk az *i*-propoxigyököt is.
- 1,2,5-tiadiazol 254 nm-en végzett fotolízisével elsőként állítottuk elő a tiofulminsavat (HCNS). Vizsgáltuk a 3,4-diszubsztituált-1,2,5-tiadiazolok fotolízisét is Ar és Kr mátrixokban. A difluorszubsztituált prekursorok fotolízisével – ugyancsak elsőként – felvettük az FCNS mátrixizolációs IR spektrumát. Jelenleg a Cl-, NC-, és CH₃-szubsztituált származékok, valamint (kén helyett) a megfelelő szelénszubsztituált molekulák spektrumait elemezzük. (FFK Laboratóriummal közös munka.)
- Előállítottuk a szintén reaktív NCSSCN molekulát. Az NCSSCN fotolízisével pedig a SCNNCS izomert. (FFK Laboratóriummal közös munka.)
- Foglalkoztunk a szabad H₂CO₃ előállításával.
- Reaktív gyökök előállítására alkalmas „pirolízis jet” mintabeeresztő-rendszert építettünk. A „kisüléssel” mintabeeresztő-rendszer pedig építés alatt áll.

Konformációs eloszlások vizsgálata MI-IR és MI-VCD spektroszkópiával

- Vizsgáltuk számos modellpeptid (Ac-Gly-NHMe, Ac-L-Ala-NHMe, Ac-L-Phe-NHMe, Ac-L-Pro-NH₂, Ac-β-Ala-NHMe, Ac-β-HAla-NHMe) konformációeloszlását. Mindegyik esetben azonosítottuk a főbb konformereket a mátrixizolációs infravörös (MI-IR) spektrumokban; az Ac-Gly-NHMe és az Ac-L-Ala-NHMe esetében a \square_L és \square_L konformereket, valamint nyomnyi mennyiségben a \square_L konformereket. Az Ac-L-Pro-NH₂ esetében pedig a domináns $t\square_L+$ konformer mellett kis mennyiségben észleltük a $c\square_L+$ konformert is. Ezek az eredmények jó egyezést mutattak kvantumkémiai számításainkkal, valamint alátámasztják a prolin „konformációs zár” szerepét peptidekben, fehérjékben. Megmutattuk, hogy a természetes aminosavakból álló modellpeptidekhez képest a megfelelő \square -aminosav-származékok flexibilisebbek, mégis csupán egy-két domináns konformerük van szobahőmérséklet közelében. (SzBK és KSz Laboratóriumokkal közös munka.)

- A biológiai mátrixok irányába történő első lépésként elkezdtek vizsgálni az Ac-Gly-NHMe, az Ac-L-Ala-NHMe és az Ac-L-Pro-NH₂ vízzel alkotott komplexeit mind elméleti, mind kísérleti MI-IR és MI-VCD módszerekkel. Megmutattuk, hogy elsősorban a \square_L konformer komplexálódik, a komplexálódás során pedig jelentős térszerkezeti változás megy végbe.
- Megmutattuk, hogy a királis modellpeptidekkel komplexált akirális víz hajlítási rezgései is megjelennek az MI-VCD spektrumban. Ezt, az ún. kiralitás transzfer (vagy indukált kiralitás) jelenségét korábban csak 3–4 esetben sikerült megfigyelni. (KSZ Laboratóriummal közös munka.)

Módszerfejlesztések

- Számítási algoritmust dolgoztunk ki és számítógépes programot fejlesztettünk (az elnevezés DEWE, *Discrete Variable Representation – Eckart-Watson Hamiltonian – Exact inclusion of potential*), mely az Eckart-Watson operátorokon alapul és testszöleges félmerev molekulák magmozgásainak (forgás és rezgés) számítására alkalmazható.
- Minden eddiginél hatékonyabb számítási algoritmust dolgoztunk ki és számítógépes programot fejlesztettünk (az elnevezés GENIUSH, *General full and reduced dimensional code based on user-specified Hamiltonians*), mely tetszőleges belső koordinátákban megadott és tetszőlegesen rögzített forgási koordináták alkalmazása mellett képes tetszőleges méretű molekula magmozgásainak teljes illetve megkötések melletti számítására.
- Továbbfejlesztettük háromatomos molekulák teljes rezgési-forgási szinképének számítására szolgáló algoritmusunkat és számítógépes programunkat (elnevezése DOPI, *Discrete Variable Representation – Orthogonal coordinates – Product basis – Iterative diagonalization*). A programot több molekulára is sikerrel alkalmaztuk, ezek közül a legfontosabb a különösen asztrofizikai jelentőségű H₃⁺ molekulaion.
- Számítási algoritmust dolgoztunk ki és számítógépes programot fejlesztettünk (neve MARVEL) mely kísérleti átmenetek legkisebb négyzetes illesztéses inverziója segítségével „kísérleti pontosságú” energiaszintek előállítását teszi lehetővé tetszőleges méretű molekulákra.
- Új algoritmust dolgoztunk ki (elnevezése AJC, *Adiabatic Jacobi correction*) adiabatikus potenciális energia felületek számítására. A módszert alkalmaztuk a H₂⁺ molekulaion egyes izotóphelyettesített származékaira.

Egyéb eredmények

- Új SQM skálafaktorokat optimáltunk több mint 30 molekula kísérleti spektrumára. A skálafaktorokat egyrészt olyan bázisokra optimáltuk (pl. 6-31++G**, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ), amelyek a hidrogénkötés pontosabb leírására is alkalmasak, másrészt a B3LYP módszer mellett olyan más DFT módszerre is optimáltuk a skálafaktorokat, amely korábbi tesztek szerint a hidrogénkötést jobban írja le (BPE), vagy amely rezgési cirkuláris dikroizmus (VCD) spektrumok számítására alkalmasabb (B3PW91).
- Beépítettük az elektronspin-rotációs tenzor számítása korábban levezetett pontos összefüggéseket az ACES2 programcsomagba, tesztek végeztünk 12 gyök 14 elektronállapotára. (EK Laboratóriummal közös eredmény.)

- Egy, az IUPAC által életre hívott együttműködés jegyében részletesen felülvizsgáltuk és validáltuk a víz molekula H_2^{17}O és H_2^{18}O izotopológjainak rezgési-forgási színeképét és energiaszintjeit.
- Minden eddiginél pontosabb adiabatikus potenciális energia és dipólus momentum hiperfelületeket állítottunk elő a víz molekula főbb izotopológjaira.
- Felfedeztünk egy olyan molekulacsaládot (HCOH és származékai), melynek tagjai minden eddiginél magasabb gát mellett mutatnak alagúthatást.
- Sort kerítettünk kisebb, biológiai érdekességű molekulák (glicin, alanin, prolin, szerin, treonin) részletes szerkezetvizsgálatára.

Folytattuk számítógépes termokémiai vizsgálatainkat, melyek mindegyik az általunk kidolgozott *focal-point analysis* (FPA) módszeren alapul. Ennek keretében kis mértékben továbbfejlesztettük a HEAT (*High Accuracy Extrapolated Ab initio Thermochemistry*) eljárást, valamint pontosan rögzítettük a gázfázisú molekulákra vonatkozó proton affinitás (PA) skálát.

További információ:

Dr. Császár Attila

egyetemi tanár

e-mail: csaszar@chem.elte.hu

Nemlineáris Kémiai Dinamika Laboratórium (NKDL)

A kutatócsoport a nem lineáris kémiai dinamika 3 témakörében végzett kutatómunkát

- (1) oszcilláló kémiai rendszerek tervezése és előállítása
 - (2) oszcilláló kémiai rendszerek mechanizmusának feltárása
 - (3) reakció-diffúzió eredetű mintázatok (frontok, hullámok, stacionárius szerkezetek) vizsgálata
- (1) Az általunk korábban javasolt módszer alkalmazásával előállítottunk olyan rendszereket, amelyekben nem-vegyértékváltó ionok (Lewis sav ill. bázis) koncentrációja oszcillál. A nem-redox tulajdonságú ionok koncentráció-oszcillációja úgy valósítható meg, hogy egy pH-oszcillátort olyan pH-függő egyensúlyokkal kapcsoljuk, amelyekben a kiválasztott célelem részt vesz. Ilyen rendszerek a pH oszcillátor és az egyensúlyok paramétereinek ismeretében tervezhetők. Ez idáig kísérletileg is előállítottuk az alumíniumion, kalciumion, fluoridion és az oxalation koncentrációjának indukált oszcillációját. A klasszikus „Briggs-Rauscher oszcillátort” 1,4-ciklohexándion szubsztráttal is megvalósítottuk.
- (2) Elvégeztük az általunk korábban előállított bromát-hipofoszfite-aceton-mangán(II)-ruténium(II) összetételű „dupla szubsztrát, dupla katalizátor” oszcillátor részletes mechanisztikus vizsgálatát. A bruttó rendszer részreakcióinak tanulmányozása (sebességi együtthatók, kinetika megállapítása) alapján javasoltunk egy viszonylag egyszerű (14 lépés) mechanizmust, amellyel kielégítően szimulálható az összességében bonyolult, de kísérletileg jól reprodukálható egzotikus jelenségeket (zárt-rendszerű oszcillációk, kémiai hullámok) mutató rendszer viselkedése.
- (3) A reakció-diffúzió típusú mintázatok szisztematikus keresése és vizsgálata céljából hidrogénionra nézve autokatalitikus reakciók (jodát-szulfite, bromát-szulfite, jodát-szulfite-ferrocianid) viselkedését vizsgáltuk különböző típusú áramlásos reaktorokban. A rendszerekben térbeni bistabilitást és kémiai hullámok (pH hullámok) kialakulását figyeltük meg. A jelenségeket egy viszonylag egyszerű reakció-diffúzió modellel sikerült leírni. A jodát-szulfite-ferrocianid rendszerben sikerült reprodukálni a 90-es években leírt stacionárius mintázatot és magyarázatot adni azok eredetére is.

Kemoreszponzív hidrogének és autokatalitikus, illetve oszcilláló kémiai reakciók kapcsolásával autonóm kemomechanikai rendszereket hoztunk létre, amelyekben periodikus alak- és térfogat-deformációk kialakulását tapasztaltunk. Kooperációs partnerünk közreműködésével módszert dolgoztunk ki Turing struktúrák tervezés útján történő előállítására.

További információ:

Dr. Orbán Miklós
professor emeritus
e-mail: orbanm@ludens.elte.hu

Reakciókinetikai Laboratórium (RKL)

A Reakciókinetikai Laboratórium a reakciókinetika különféle alkalmazásaival foglalkozott az égések kémiája, plazmakémia, légkörkémia, mintázatképződési reakciók kémiája és a biokémiai kinetika területein. Módszereket dolgoztunk ki femtomásodperc időskálájú mérések kiértékelésére, valamint összetett reakciómechanizmusok érzékenység és bizonytalanság-analízisére.

Égések kémiája: A hidrogén, a nedves szénmonoxid és a metán égésének kinetikáját vizsgáltuk a bizonytalanság-analízis eszköztárával. Az alkalmazott módszerek a lokális bizonytalanságanalízis, a Morris-féle módszer és a Monte Carlo módszer voltak. A vizsgálatokhoz jelentősen felújítottuk a reakciókinetikai és termodinamikai adatokat a megfelelő reakciómechanizmusokban. Vizsgáltuk az NO keletkezésének különböző útjait jólkevert reaktor mérési körülmények között. Meghatároztuk, hogyan változik a szimulációval számított NO koncentráció valamint az egyes reakcióutakon keletkező NO aránya, ha a termodinamikai és reakciókinetikai adatokat egyszerre változtatjuk a hibahatáraikon belül. Megjelöltük, mely anyagfajták képződési entalpiáját és mely reakciók sebességi együtthatóját kell jobban ismernünk pontosabb szimulációs eredmények eléréséhez.

Ezekben a vizsgálatokban együttműködtünk Branko Ruscic-csal (Argonne National Laboratory, USA) és Andrea Saltelli csoportjával (JRC, Ispra, Olaszország).

Plazmakémia: Veszélyes anyagok lebontásának egy hatékony módja a megsemmisítésük termikus plazmában. Széntetraklorid lebomlását vizsgáltuk RF termikus plazmareaktorban oxigén–argon atmoszférában. Egy általunk kifejlesztett, 34 anyagfajtát és 134 reakciólépést tartalmazó részletes reakciómechanizmus alapján számítottuk a CCl_4 átalakulását ilyen körülmények között. A számított konverziót hasonlítottuk össze GC–MS mérési adatokkal és jó egyezést találtunk. A részletes reakciómechanizmust 26 anyagfajtát és 55 reakciólépést tartalmazó redukált mechanizmussá alakítottuk át, amelyet fel lehet használni veszélyes anyagok megsemmisítésére használható plazmareaktorok tervezésénél.

A vizsgálatok során együttműködtünk Szépvölgyi János csoportjával (MTA KKKI AKKL, Budapest).

Pirolízis: Szimuláltuk a földgáz–levegő elegy oxidatív pirolízisét olyan körülmények között, amelyek jellemzőek egy szilárdoxid tüzelőanyagcella (SOFC) anódsatornájára. A 189 anyagfajtát és 1604 reakciólépést tartalmazó részletes mechanizmust megvizsgáltuk egy sor, nagyrészt általunk kifejlesztett számítástechnikai eszközzel és módszerrel.

A vizsgálatok során együttműködtünk Anthony Dean csoportjával (Colorado School of Mines, USA).

Légkörkémia: Az egyik nagy európai szmogkamra a European Photoreactor (EUPHORE), amely Valenciában (Spanyolország) található. Mint minden más szmogkamra esetén, itt is gondot okoz, hogy a szmogkamra falán lejátszódó reakciókat hogyan vegyék figyelembe a mérési adatok kiértékelésénél. A reakciókinetikai analízis és a bizonytalanságanalízis módszereinek felhasználásával értelmeztünk a szmogkamrában mért HONO és HCHO koncentrációkat a FEP Teflon falon lejátszódó reakciók alapján és sebességi egyenleteket állapítottunk meg ezekre a fali reakciókra. Ezek a egyenletek megadják a falreakciók sebességének függését a hőmérséklettől és a napsugárzás erősségétől. Ezeket az egyenleteket most már fel lehet használni minden, ebben a szmogkamrában végzett mérés kiértékelésénél.

A vizsgálatok során együttműködtünk M. J. Pilling csoportjával (The University of Leeds, Anglia) és Klaus Wirtz-el (CEAM, Valencia, Spanyolország).

Levegőminőség modellezése. Kifejlesztettünk egy számítógépes modellt, amelynek segítségével Magyarország tetszőleges pontján lehet számítani a levegő minőségét, ha ismerjük a meteorológia helyzet alakulását és az elsődleges szennyezőanyagok kibocsátásának térbeli és időbeni változását. A modell számára a meteorológiai adatokat az Országos Meteorológiai Szolgálat ALADIN nevű előrejelző programja szolgáltatta. A modellt a SZTAKI-ban kifejlesztett P-GRADE programozási környezet segítségével párhuzamosítottuk. Ez sokkal gyorsabb futást és így operatív alkalmazhatóságot tett lehetővé.

A vizsgálatok során együttműködtünk Horányi András csoportjával (Országos Meteorológiai Szolgálat, Budapest), A. S. Tomlinnal (The University of Leeds, UK), ELTE Meteorológiai Tanszékkel (Budapest) és az Kacsuk Péter csoportjával (MTA SZTAKI, Budapest).

Biokémiai kinetika: A sarjadzó élesztő sejtciklusát le lehet írni részletes biokémiai kinetikai modellel. A Chen-féle modell alapján vizsgáltuk a megoldás trajektóriájának stabilitását a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer Jacobi mátrixának sajátérték-sajátvektor analízisével. Megállapítottuk, hogy a sejtciklus során négy alkalommal a trajektória destabilizálódik; és ezeket a tartományokat stabilis trajektóriával jellemezhető szakaszok kötik össze. Az instabilis tartományokban a modell dinamikus dimenziója növekszik, a stabilis tartományokban pedig egységnyire csökken. A stabilis–instabilis átmeneteket megmagyaráztuk a sejtciklus biológiája és az enzimreakciók kinetikája alapján. Az instabilis trajektóriájú időszakos és a modell helyenkénti alacsony dimenziójának következménye, hogy a Chen-féle modellre számított lokális érzékenységi függvények hasonlóak lesznek. Az érzékenységi függvények hasonlóságának viszont az a következménye, hogy azonos modellezési eredményeket kaphatunk, ha a paramétereket bizonyos szabályokat betartva megváltoztatjuk. Ennek a jelenség fontos a sejtciklus robusztusságának értelmezése szempontjából.

A vizsgálatok során együttműködtünk Novák Bélával (Oxford University, UK) és Csikász-Nagy Attilával (CoSBI, Trento, Olaszország).

Mintázatképződés: A kutatások során kísérleti és elméleti úton vizsgáltunk csapadékképzési reakciókban kialakuló mintázatokat. Tanulmányoztuk a reakciófrontok befolyásolásának lehetőségeit, például elektromos erőtér felhasználásával. Létrehoztunk olyan különleges Liesegang-féle mintázatokat, ahol csapadékgyűrűk a szokásostól eltérően egyenlő távolságra helyezkednek el. Vizsgáltuk gerjeszthető rendszerek modellezésének lehetőségeit sztochasztikus sejtautomaták segítségével.

A vizsgálatok során együttműködtünk többek között Rácz Zoltánnal (ELTE Elméleti Fizikai Tanszék) Izsák Ferencsel (ELTE Alkalmazott Analízis és Számításmatematikai Tanszék), és Volford Andrással (BME Fizika Tanszék, Kémiai Fizika Csoport).

Femtokémia: Részt vettünk elektronikusan gerjesztett nukleinsav bázisok, nukleozidok és nukleotidok ultragyors dezaktivációs mechanizmusának részletes, femtoszekundumos időfelbontású fluoreszcencia összegfrekvencia-keltés módszerével történő vizsgálatában. Ennek keretében több uracilszármazék fluoreszcencia élettartamát sikerült meghatározni, amelyekben egyszerű multiexponenciális modellekkel nem leírható kinetikai és fotofizikai folyamatokat azonosítottunk.

Az ultragyors lézerkinetikai adatok feldolgozása során felmerült az igény egy hatékony dekonvolúciós algoritmusra, amely konkrét fotofizikai és fotokémiai modell hiányában is alkalmazható. Korábbi általános vizsgálataink eredményei alapján kifejlesztettünk egy olyan genetikus algoritmust, amellyel megoldható a dekonvolúciós probléma.

A vizsgálatokat D. Markovitsi és Th. Gustavsson ultragyors lézerlaboratóriumával (CNRS Saclay, Franciaország) együttműködésben végeztük.

További információ:

Dr. Turányi Tamás

egyetemi tanár

e-mail: turanyi@chem.elte.hu

Speciációs-, Gyógyszer- és Nyomanalitikai Laboratórium (SGNL)

Kutatásaink homlokterében egy OTKA projekt keretében az antimon környezetben előforduló formáinak elválasztása és meghatározása állt. Munkánk kiterjedt a SPE optimalására, nyomelemformák terepi elválasztására is. A kidolgozott módszerek alkalmasságát környezeti mintákon és gyógyszereken bizonyítottuk.

Antimonformák elválasztása szilárdfázisú extrakcióval és meghatározásuk grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriával: Szilárd fázisú extrakció (SPE) során a vizsgálandó mintát mikrooszlopba töltött kelátképző szorbensen engedjük át, amely bizonyos formákat megköt. Módszert fejlesztettünk ki vizes oldatok Sb(III) és Sb(V) tartalmának elválasztására kelátképző cellulózok alkalmazásával. Az Sb(III) szelektíven megköthető savas közegben iminodiacetsav-etil-cellulóz (IDAEC) szorbensen, míg az oxidált forma megkötődése elhanyagolható. Másrészt, mindkét forma visszamarad kloridformává alakított 2,2'-diamino-dietilamin (DEN)-cellulózon. Mindkét esetben a sósavval leoldott ionok koncentrációját grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriával (GFAAS) határoztuk meg. Különböző gyógyszer- és ásványvízminták elemzésével azt találtuk, hogy a foszfáttartalmú gyógyszerek mérhető mennyiségben tartalmaznak Sb(V)-t, míg a foszforsav maga az Sb(III)-formát stabilizálja.

Szilárd fázisú extrakció és hidridfejlesztéses grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria kombinációja antimonformák meghatározására (SPE-HG-GFAAS): A hidridfejlesztés szelektívvé és érzékenyebbé teszi az atomspektrometriás módszert. A SbH_3 a GFAAS grafitcsővébe vezetve megköthető, különösen, ha a felületét valamilyen fémmel bevonjuk. Megoldottuk a szervetlen antimonformák gyors, szilárdfázisú extrakciós elválasztását és mindkét forma közvetlen meghatározását. Az extrakciós folyamat lényege az Sb(III) tiron-cellulóz oszlopon való megkötése, mialatt a minta szűrletében marad, a szorbensen meg nem kötött Sb(V)-ionok koncentrációját hidridfejlesztéses módszerrel határozzuk meg. Így párhuzamosan, egyidejűleg mindkét komponenst dúsítjuk: az Sb(III)-ionokat a kelátcserélő szorbensen, az Sb(V)-ből képződött hidridet pedig a grafitkemencében. Ezt követi a megkötött Sb(III)-nak az oszlopról történő leoldása és hidrides detektálása. Ezzel tehát megvalósítható egy adott szilárd fázisú extrakciós cikluson belül mindkét oxidációs forma külön-külön történő közvetlen meghatározása.

Antimonszelektív cellulózok előállítása: Az SPE eljárások hatékonyságának, szelektivitásának növelése érdekében új, kémiailag módosított cellulózokat állítottunk elő.

Mannich-reakció segítségével tiron (1,2-dihydroxibenzol-3,5-diszulfonsav) és pirogallol (1,2,3-trihidroxi-benzol) csoportokat kötöttünk CH_2 hidakon keresztül a cellulóz vázra. A termékben a tiron csoportot Fe(III)-komplexeinek színe és IR spektruma alapján azonosítottuk. A pirogallol levegőre érzékeny és reakciója a cellulózzal egy oxidált terméket ad. Etilén-diamin cellulóz alapanyagból kiindulva a termékek kapacitása 0,5 mmol/g. A tiron-cellulóz (TC) kvantitatíve és szelektíven köti a hármas oxidációs formájú Sb-ionokat a pH 2-8 tartományban, az Sb(V) -ionok megkötése elhanyagolható, leoldása 2M HCl-oldattal történhet. Ugyanakkor a pirogallol-cellulóz (PC) mindkét oxidációs formával igen stabil komplexet képez és csak 4 M HCl-oldattal eluálható. Ennek tükrében a TC-t a SPE eljárásokban oszloptöltetként, a PC-t vegyszereink antimonszennyezésének eliminálására alkalmazzuk.

Antimon-formák szelektív kioldása és meghatározása városi ülepedő porból: Az autók fékbetétjeiben az azbesztet antimon(III)-szulfiddal helyettesítik, amely fékezőkor porlódik, oxidálódhat és az aeroszol összetevőjeként a levegőbe kerülhet. Megállapítottuk, hogy az Sb_2S_3 oxidációja során az Sb_2O_3 mellett Sb_2O_4 is keletkezhet. Különböző toxicitásuk, átalakulásuk, biológiai körforgásba kerülésük miatt fontos az elkülönítésük. Ehhez szisztematikus oldhatósági vizsgálatokat végeztünk e vegyületeken különböző

komplexxképzők koncentrációjának, savasságának hőmérsékletének és az oldás idejének változtatásával. Mivel nincs a kereskedelmi forgalomban olyan hitelesített szilárd minta, amely az egyes antimonvegyületekre is hitelesítve lenne, ezért a szelektivitási vizsgálatokhoz adott antimon-specieszeket ismert mennyiségben tartalmazó laboratóriumi standard talaj- és aktív szén mintákat állítottunk elő. Nyomnyi mennyiségű Sb visszanyerését teszteltük ezek segítségével az optimális kioldószereket használva. Végeredményül megállapítottuk, hogy 0,5 mol/dm³ citromsavoldattal 4 óra alatt az Sb₂S₃ és Sb₂O₄ csekély mennyisége oldódott ki, míg az Sb₂O₃ kvantitatíve oldatba került, tehát szelektíven kioldható, elválasztható a másik két vegyülettől nyomnyi mennyiségben is. Másrészt 6 mol/dm³ sósavoldattal mind az Sb₂O₃, mind az Sb₂S₃ kvantitatíve kioldható. A kioldásokat GFAAS spektrometriával elemeztük, a paramétereket a kioldószerekhez optimaltuk.

Kelátcserélőn történő szilárdfázisú extrakció optimalása az egyensúlyi kémia segítségével: Az SPE tökéletesítése számos paraméter párhuzamos optimalizálását követeli meg. Új típusú optimalizációs módszert fejlesztettünk ki, amellyel lerövidíthető ez az optimalizációs idő. A módszer magában foglalja a kelátképző-fém kelátok stabilitási állandójának meghatározását, a fém-specieseloszlási görbéinek felállítását adott összetételű oldatra vonatkozóan valamint e számítások alapján a gyakorlati optimalizálást. Ez a módszer nemcsak az optimális pH megállapítására terjed ki, hanem lehetővé teszi más SPE-paraméterek elvi meghatározását, mint pl. a kelátcserélő funkcionális csoportjának megválasztása, a hígítási faktor, az álcázószerek és pufferkomponensek minősége és mennyisége, a mátrixelemek maximális koncentrációja valamint a kalibráló oldatok és az eluens összetétele. Cd-, Co-, Ni-, Pb- és V-megkötését tanulmányoztuk többek között IDAEC és DEN cellulózon. A kísérleti eredmények azt igazolták, hogy a nyomelemek megkötése szilárd fázisú kelátképzőn, áramló rendszerben jól jellemezhető a megfelelő ligandum homogén egyensúlyi rendszerére számolt megoszlási értékekkel.

Ólom-nyomok kölcsönhatása komplexképző sajátosságú gyógyszerekben: A fenti elvet követve ólom-ionok valamint gyógyszer-ható- és alapanyagok (pl. cukor, aszparaginsav, penicilamin, Captopryl, N-acetil-cisztein és gyógyszer-megfelelője, az ACC 200) kölcsönhatását tanulmányoztuk. Az ólomionok kötődése a gyógyszervegyületekhez csökkent SPE-hatásfokban nyilvánul meg a ligandumok (kelátcserélő és gyógyszer) kompetíciója miatt. A várt és mért adatokat összehasonlítva megállapítottuk, hogy a megfelelő stabilitási állandók ismeretében tervezhető a SPE, ill. a megkötést ismerve behatárolható a fém-gyógyszer közötti komplex-stabilitása.

Karsztvizek nyomelemeinek terepi elválasztása: A karsztvizekben uralkodó karbonát-egyensúly igen könnyen megbomlik, ezért nagyon fontos az elemformák minél korábbi elkülönítése. Terepi dúsítási és frakcionálási eljárást fejlesztettünk ki, hogy megkülönböztessük a különböző fém-formákat a részecskék mérete, termodinamikai és kinetikai sajátosságai alapján. Membránszűréssel a kolloidok és a rajtuk adszorbeált formák választhatók el. A nyomelemek reaktív része (ionos és kis stabilitású, gyors ligandumcserére hajlamos komplexben kötött) visszamarad dinamikus megkötés során megfelelő kelátcserélőn. A kis stabilitású, de inert komplexek statikus módon vonhatók ki, az oldatban a stabil kelátokat képző fémformák maradnak. A szennyezetlen karsztvíz (Valea Rea barlang, Románia) megoszlását összehasonlítottuk nyomelemek hozzáadás után ill. Duna-víz-hasonlóképpen vett frakcióival.

Az urbanizáció hatásai a budai barlangok csepegő vizeire a Szemlő-hegyi-barlang példáján: Virág Magdolna és Mádlné Dr. Szőnyi Judit (Általános és Alkalmazott Földtani Tanszék) kutatásaiban működöttünk együtt. A kutatás célja a rózsadombi epikarszt hidraulikai viselkedésének vizsgálata a Szemlő-hegyi-barlangban, mint a telítetlen zónában zajló folyamatokat reprezentáló „természetes kutató laboratóriumban”. A kutatások eredményeként megállapítható, hogy a törmelékfedő hidraulikai sajátosságai mind a csepegésintenzitást,

mind pedig a csepegő vizek összetételét jelentősen befolyásolják. Ehhez adódik még pontszerű szennyező források, pl. vegyszer használat (sózás) és a közművek (vízvezeték, csatorna) szivárgása.

Beszivárgásvizsgálatok a budai termálkarsztos barlangokban: Fehér Katalin és Kiss Klaudia (Természetföldrajzi Tanszék) kutatásaiban működünk együtt. A hosszú távú kutatásokban kimutatható a beszivárgó vizek egyre fokozódó szennyezettsége, mely a kőzet szűrőkapacitásának csökkenésével és a szennyező források növekedésével magyarázható.

További információ:

Zihné Dr. Perényi Katalin
egyetemi adjunktus
e-mail: ponor@invitel.hu

Szilíciumorganikus Kémiai Laboratórium (SzKL)

Szilil-karbamidátok alkalmazása származékképzésekben és szintézisekben

A csoportunk hagyományosnak számító kutatási területén, a szililezett karbamidsav-származékok körében folytatott vizsgálatainkat kiterjesztettük olyan reakciók tanulmányozására, melyekben a vegyületek nukleofilítása nyilvánul meg karbonsav-, ill. karbamoil-klorid partnerekkel szemben. Így pl. az S-trimetilszilil-N,N-dialkilditiokarbamidok N,N-dimetil-karbamoil-, ill. -tiokarbamoil-kloriddal klórszilán elimináció kíséretében a megfelelő vegyes karbamidsavanhidridet szolgáltatják. Az S-trimetilszilil-N,N-diciklohexil-ditiokarbamid acetil-, ill. benzoil-kloriddal ugyanakkor a klórszilán mellett széndiszulfid kilépése közben reagál, melynek eredményeképpen a megfelelő karbonsavamid képződik. Szisztematikusan vizsgáltuk a vegyes mono-, ill. ditio-karbamidok származékok termikus stabilitását is, így pl. az N,N-dimetil-karbamid sav monotioanhidridjének dekarboxileződése preparatív szempontból is hasznosítható hozammal adja az N,N,N',N'-tetrametil-tiokarbamidot.

Fenoltartalmú vízmintákban jelenlevő komponensek (fenol, orto-, meta-, ill. para-krezol, katechol és rezorcinol, továbbá 19 különféle klórfenol) szimultán GC-MS meghatározására gyors és egyszerű analitikai módszert lehetett kidolgozni, melyben a trimetilszilil-N,N-dimetil-karbamidátot (TMSDMC) alkalmaztuk származékképző reagensként. Szemben a többi reagenssel, a TMSDMC szobahőmérsékleten pillanatszerűen reagál a fenolos hidroxil-csoportokkal, valamint alkalmazásával kiküszöbölhetők a további mintaelőkészítési műveletek. A származékképzési módszert szilárdfázisú extrakcióval előzetesen betöményített "szpájkolt" vízmintákon teszteltük. A teljes eljárás során az összes vegyületet 0,01-0,25 µg/L kimutatási határral lehetett mérni, míg ezekből 17-et 0,05 µg/L-nél alacsonyabb koncentrációkban is ki lehetett mutatni.

Szililezett gyűrűs savamid-származékok szolvólíziskinetikája

A ciklusos N-szililezett karbamidok, ill. karbonsavimidek körében végzett vizsgálataink folytatásaképpen előállítottuk az öt-, hat-, ill. héttagú gyűrűs N-trimetilszilil-laktámokat, valamint a „perszililezett” hidantoin és uracilt, majd ezek oktanolízisét tanulmányoztuk gázkromatográfiásan. Hasonlóan nagy reaktivitásbeli különbséget tapasztaltunk az 5- és a 6-, ill. 7-tagú ciklusok között, mint korábban a karbamidok esetében, ezért megállapítható, hogy az NSiMe₃ – CH₂ csere sem elektronikus, sem szterikus szempontból nem befolyásolja a reakciókészségben tapasztalt tendenciákat. A szilíciumatom pszeudo-pentakoordinációjának és a szubsztrátum reaktivitásának jó korrelációján túl (együttműködő partnereink javaslatára) alternatív, N-O szililvándorlással egybekötött reakcióutat is feltételeztünk, ennek DFT-alapú számítógépes kémiai modellezése jelenleg is folyamatban van.

N-sztannilezett savamidszármazékok előállítása és szerkezetvizsgálata

A megfelelő Si-vegyületekkel analóg ón(IV)-organikus (trimetil-, tributil, ill. trifenil-sztannil) laktámokat, dikarbonsavimideket és karbamidokat is előállítottunk, ezek közül számos új, ill. az irodalmitól eltérő módszerrel szintetizált vegyület. Az Sn-centrum koordinációs viszonyainak felderítése céljából ^{119m}Sn-Mössbauer, valamint oldatfázisú ¹¹⁹Sn-NMR spektroszkópiai vizsgálatokat végeztünk. Koordinációs kémiai szempontból legfontosabb Mössbauer-spektroszkópiai paraméter, a kvadrupólus-felhasadás (Δ) DFT-alapú számítógépes kémiai módszerekkel történő becsléséhez kapcsolódóan részletesen tanulmányoztuk az intermolekuláris kölcsönhatások befolyását a Δ értékére. Hat, ismert (a cambridge-i kristallográfiai adatbankban szereplő) szilárdfázisú szerkezettel és ismert Δ-értékkel rendelkező ónorganikus vegyületet választottunk: Me₂Sn(acac)₂, Ph₃SnCl,

trimetilsztannil-szukcinimid, ill. –ftálimid, Me_3SnCl , $c\text{-Hex}_3\text{SnCl}$; ezeknél mind a teljesen optimált geometriára, mind pedig a változó számú molekulát tartalmazó, a röntgendiffrakciós kristályszerkezetnek megfelelő „szupramolekuláris egységre” kiszámítottuk az elméleti Δ -értékeket. Az eredményeink arra engedtek következtetni, hogy miközben még a szilárdfázisban is elhanyagolható mértékű intermolekuláris kölcsönhatást mutató vegyületek (pl. bisz-acetonilacetonáto származék) esetében a számított Δ nem változott számottevően, addig a jelentős kölcsönhatással rendelkezőknél a számított értékek nagyon érzékenyek voltak a választott „szupermolekula” nagyságára.

Szilárdfázisú NMR vizsgálatok

A Hamilton-operátor tenzoriális komponensei szilárdfázisú egykristály magmágneses rezonancia spektroszkópiával mérhetőek ki, ez azonban egy goniméter NMR mérőfejet igényel. Ezek a mérőfejek viszont nem tartoznak a szilárd NMR spektrométerek szabványos alkatrészei közé, ugyanakkor jóval nagyobb áron szerezhetőek csak be, mint a kutatásokban széleskörűen használatos “mágikus szög” körüli forgatásnál (MAS) alkalmazott fejek. Egy egyszerű eljárást dolgoztunk ki arra, hogy miként lehet lépésről-lépésre átépíteni egy MAS-mérőfejet ahhoz, hogy az egykristály spektroszkópiai mérésekre is megfeleljen. Az átépített fej alkalmazhatóságát $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ kristály ^{31}P -NMR kémiai árnyékolási tenzorának meghatározásában mutattuk be.

Az alábbi összetétellel jellemezhető üvegeket állítottunk elő: $x\text{NaVO}_3 \cdot y\text{NaPO}_3 \cdot (1-y)\text{NaBO}_2$, ahol $x = 0; 0,05; 0,5$ és $0 \leq y \leq 1$. Ezeket az üvegeket multinukleáris MAS NMR módszerrel vizsgáltuk. A ^{51}V -NMR spektrumok két különböző vanadát konfigurációra (négyes, ill. ötös koordinációjúra) engedtek következtetni. Az utóbbi elrendeződés koncentrációja nátrium-borát hozzáadására lecsökken. A ^{11}B -NMR szinképek hármas és négyes koordinációjú bórcentrumok jelenlétére utaltak. Az utóbbi típus csak akkor fordul elő, amikor a borát-csoportok egymáshoz kapcsolódnak. A borofoszfátok és borovanadofoszfátok ^{31}P -NMR spektrumai azt mutatták, hogy a piro- és metafoszfátok aránya nagyobb a vanadát-tartalmú üvegekben, mint az egyszerű borofoszfátokban. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a foszfát a legsavasabb komponens, és ezért a legjobb lánczáró csoport ezekben az üvegekben.

Egy új programot (MC-DNMR) fejlesztettünk ki dinamikus magmágneses rezonancia spektrumok szimulációjára. A Monte Carlo-típusú algoritmus az egyszeres spinvektor modell csatolt spinrendszerekre történő kiterjesztésén alapul. A program legfőbb előnye a jelentősen kisebb méretű mátrixok kezelésében rejlik, szemben a sűrűségmátrix-elmélet talaján álló programokkal, ilymódon olyan rendszerek is szimulálhatók, melyekre korábban ez nem volt megvalósítható. Kifejlesztettünk a továbbiakban egy hasonlóan Monte Carlo-típusú programot is (ProMoCS), amelynek elméleti háttérét a propagátor formalizmus statisztikai megközelítésének alkalmazása adja. Ezzel az új programmal képesek vagyunk egészen 12, feles spinű magból álló spinrendszer dinamikus NMR szinképét kiszámítani, legyenek akár többféle konformerek, ill. bármilyen típusú cserefolyamatok is a magok között. Csatolásban álló spinek kölcsönös cseréje is szimulálható vele.

Többkomponensű minták szinképének elemzése számítógépes kémiai módszerrel

Az elmúlt három év folyamán – saját megítélésünk szerint – jelentős fejlesztést értünk el homogén kémiai elegyek összetételének mennyiségi (és korlátozott értelemben vett) minőségi analízise területén. Az új módszer (melyet a “Direkt Invertálás a Spektrális Altérben” (röviden: DISS) névre kereszteltünk) az elegy és komponensei molekulaszpektrumának ismeretét igényli (molekulaszpektrumon a legtágabb értelemben vett szokásos spektrumfajtákat értve, így pl. UV/Vis, IR, Raman, NMR, EPR, CD, VCD, stb.), tehát az alakfelismerés területének nevezéktana szerint az ún. „felügyelt osztályozás” széles

osztályába tartozik. Az elegy spektruma mindig kísérleti spektrum, míg a komponensek spektrumai mind kísérleti, mind számított spektrumok is lehetnek. Három egyszerű feltételt elfogadva, valamint az egyetlen kényszerfeltételt Lagrange módszerével figyelembe véve egy elegáns és linearizált egyenletrendszert vezetünk le, mely rokonságot mutat Pulay és Császár kiterjedten alkalmazott DIIS és GDIIS eljárásaival. Bár az említett kényszerfeltétel látszólag redundáns, kimutattuk, hogy alkalmazása lehetővé teszi a lineáris kombináció formájában fölírt elegyspektrum ismeretlen normálási együtthatójának, mint paraméternek figyelembe vételét. A linearizált egyenletrendszer ismételt megoldással a konvergencia eléréséig megoldható.

A DISS módszer két változatát dolgoztuk ki, az egyik esetben a komponensek spektrumai normáltak, a másik esetben nem normáltak; az elegy kísérleti spektruma mindig normált. A DISS eljárás mindkét kidolgozott változata általános abban az értelemben, hogy nem igényli a spektrumponatok nem-negativitását (azaz pl. CD spektrumokra is alkalmazható), bármely elemi spektroszkópai folyamat (abszorpció, Raman, reflexió, tranzien, stb.) által, bármely halmazállapotban létrejött spektrum használatát lehetővé teszi. A normált változat egy durva becslést ad az elegy összetételéről (IR és NMR vizsgálatok szerint néhány mólszázalék), ugyanakkor alkalmazása igen egyszerű: nem igényli a moláris extinkciós koefficiensek vagy moláris ellipticitások stb. ismeretét, és még az azonos cellaméretet sem (abszorpció spektrumok esetén). A nem-normált változat nagyobb pontosságú leírást biztosít (természetesen az additivitás és a zaj függvényében), de kiegészítő információ ismeretét kívánja meg, mely kalibrációval biztosítható. A DISS eljárás alkalmas spektrum adatbankokban való alkalmazásra, továbbá (korlátozott értelemben vett) minőségi termékanalízisre szerves és fémorganikus reakciók kivitelezésekor.

További információ:

Dr. Szalay Roland
egyetemi adjunktus
e-mail: szalayr@chem.elte.hu

Szerkezeti Biológiai és Kémiai Laboratórium (SzBKL)

A Szerkezeti Kémia és Biológia Laboratórium kutatási profilja célkitűzéséhez híven biomolekulák térszerkezetének és a szerkezet biológiai működéssel való összefüggésének vizsgálata. Az elmúlt három évben több területen is sikeresen oldottunk meg szerkezetfelderítési feladatokat mind elméleti (kvantumkémia, szerkezeti bioinformatika), mind kísérletes (röntgenkristallográfia és NMR-spektroszkópia) módszerekkel. Számos kutatócsoporttal folytatunk gyümölcsöző együttműködést, melynek eredményeképpen mintegy tucatnyi peptid és fehérje vizsgálatában vettünk részt. Az alábbiakban néhány fontosabb példán mutatjuk be tevékenységünket.

Az ún. funkcionálisan rendezetlen fehérjék olyan polipeptidek, amelyek az élő sejtben határozott háromdimenziós szerkezet nélkül végzik el feladatukat. Ezen fehérjék egyik képviselője a kalpasztatin, a kalpain nevű cisztein-proteáz specifikus inhibitora. A kalpasztatin különböző szegmenseinek oldatbeli NMR-spektroszkópiai vizsgálatával kimutattuk, hogy a bár a fehérje rendezetlen, egyes szegmensei gyenge, de észlelhető preferenciát mutatnak helikális szerkezet kialakításának irányába. A kalpasztatin kalpainnal való kölcsönhatásának vizsgálatával pedig sikeresen azonosítottuk a proteázhoz kötött szakaszokat, és jellemeztük a kötődést. Ezeket a kutatásokat Tompa Péterrel (MTA SZBK Enzimológiai Intézet) együttműködésben végezzük.

A komplementrendszer az immunrendszer igen fontos effektor komponense, aktiválódása a véralvadáshoz hasonló kaszkádrendszerrel történik. A kaszkád elején lévő C1 fehérje több polipeptidláncból álló komplex, ahol az egyes polipeptidláncok maguk is több funkcionális modulból épülnek fel. A téma komplexitásához igazodva mind röntgenkristallográfiai, mind NMR-spektroszkópiai vizsgálatokat végzünk a C1 alkalmasan megválasztott komponenseit tartalmazó rendszereken. Az aktivált C1r proteáz kristályszerkezete alapján új mechanizmust javasoltunk a C1 autoaktivációjára, amely összhangban áll a C1 ezt követő aktivációs lépésekben tapasztalt stabilitásával. A szerin-proteáz modulok mögötti régiók oldatfázisú vizsgálata pedig a molekulák funkcionálisan releváns flexibilitásának feltérképezésére irányul. A témán Gál Péterrel és Závodszy Péterrel (MTA SZBK Enzimológiai Intézet) közösen dolgozunk.

Elméleti számításokkal megvizsgáltuk számos α - és β -peptid konformációs építőelem stabilitását. Legfontosabb új eredményeink közé tartozik a β -peptidekből felépülő nanocső rendszerek leírása, valamint annak megmutatása, hogy az α -peptidek esetében a jól pakolt β -lemezes szerkezetek energetikailag igen kedvezőek, magyarázva ezzel a fehérjék kísérletesen is igazolt általános aggregációs hajlamát.

<http://www.chem.elte.hu/departments/protnmr>

További információ:

Dr. Perczel András

egyetemi tanár

e-mail: perczel@chem.elte.hu