

# AKI kíváncsi kémikus

nyári kutatótábor 2013



KRÓNIKA



**AKI kíváncsi kémikus**  
nyári kutatótábor **2013**

KRÓNIKA

MTA Természettudományi Kutatóközpont

Az „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábor az Emberi Erőforrások Minisztériuma Nemzeti Tehetségprogram (pályázatszám: NTP-KNYT-MPA-12-004) pénzügyi támogatásával jött létre.

Felelős kiadó: Dr. Szépvölgyi János

Kiadja: MTA Természettudományi Kutatóközpont

1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67. Tel.: (1) 438 1130

<http://www.ttk.mta.hu/intezetek/anyag-es-kornyezetkemiai-intezet/nyari-kutatotabor-2/>  
[aki@chemres.hu](mailto:aki@chemres.hu)

Szerkesztő: Lendvayné dr. Győrik Gabriella

Borítóterv és tördelés: Kovács János

Nyomdai munkák: Press Time Kft., Budapest, 2013

ISBN 978-963-7067-25-9

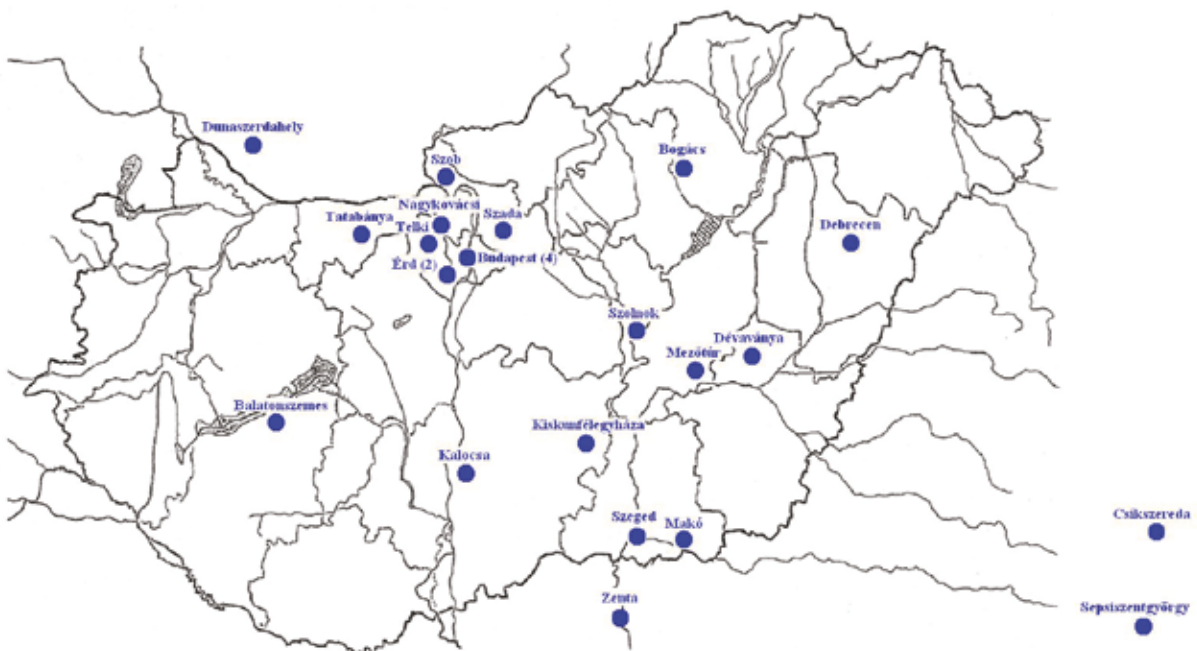
# TARTALOMJEGYZÉK

	ELŐSZÓ	5
1	KÉMIA KUTATÓTÁBOR A TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONTBAN	6
2	RÉSZTVEVŐK	8
3	TÉMÁK / TÉMAVEZETŐK / DIÁKOK	10
4	PROGRAM	12
5	MINISZIMPÓZIUM	15
6	LABORMUNKÁBAN	16
7	DOLGOZATOK	
	<i>Hegy Virág Debóra, Oláh Dóra Petra</i>	
	<b>Az ízek kémiája</b>	18
	<i>Hantosi Dóra, Kovács Gábor Tamás</i>	
	<b>Gyógyszerhordozó mikro- és nanorészecskék</b>	25
	<i>Czucz Tamás, Gajda Gergely</i>	
	<b>Hogyan épül fel a sejtmembrán?</b>	29
	<i>Kompolti János Ádám, Zichó Krisztián</i>	
	<b>Nanomolekulák hatása a májra</b>	34
	<i>Erőss Erika, Szabó Diána Nikoletta</i>	
	<b>Gyógyászati célú kopolimerek</b>	37
	<i>Liu, Yue Kun, Repkényi Dorottya</i>	
	<b>To what extent is there a difference in metal content in fruit species?</b>	41
	<i>Csibi Levente</i>	
	<b>Elektronok az anyagtudományban</b>	46
	<i>Kim, Minjoon</i>	
	<b>Electrons in Materials Science</b>	51
	<i>Keserű György László</i>	
	<b>Tervezzünk és építsünk kristályokat!</b>	57
	<i>Sághy Péter, Sipos-Vajda Eszter</i>	
	<b>Hogyan befolyásolja a hidrogén-híd kötés kialakulása a biantril származékok fotofizikáját?</b>	60
	<i>Juhos Attila</i>	
	<b>Titanát nanocső alapú fotokatalizátorok előállítás és módosítása: Út a tisztább vizek felé</b>	64
	<i>Árva Bettina Boglárka, Körömi István</i>	
	<b>Hulladék bútor pirolízise újrahasznosítás céljából</b>	68
	<i>Néder Anita Krisztina, Virágh Anna</i>	
	<b>Polimer gélek kémiája</b>	72
8	HOZZÁJÁRULÁSOK	75
9	TÁBORI ÉLET KÉPEKBEN	76

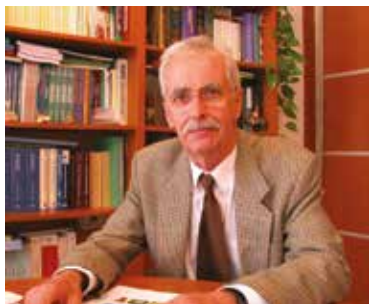




*A kutatótábor résztvevői*



# ELŐSZÓ



A 2013. évi „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábor munkájában az MTA Természettudományi Kutatóközpont három intézete, az Anyag- és Környezetkémiai Intézet, a Molekuláris Farmakológiai Intézet és a Szerves Kémiai Intézet munkatársai vettek részt.

A kutató diákok a kutatótábor előtt, alatt és után sok olyan fontos lépést tettek, melyek hozzátartoznak egy kutató életéhez, tevékenységéhez. Pályázatot írtak, hogy felvételt nyerjenek a kutatótáborba. Laboratóriumi munkát végeztek, megismerték a sikeres kísérletekkel járó örömet és a sikertelennel járó kudarc élményét. Megtanultak bonyolult műszereket vezérelni és a méréseikből kapott adatokat kiértékelni, megpróbálták az eredményeiket értelmezni és azokból következtetéseket levonni. Mindezek után előadást készítettek, és diavetítéssel egybekötve egy konferencián bemutatták azt. A kutatótábor után, otthoni munkában dolgozatot készítettek, melyeket a jelen krónikában közkinccsé teszünk.

A felsorolt lépéseket nem egyedül tették meg. Témavezetőik állandóan velük voltak a laborban, irányították, tanították őket, közben bepillantást engedtek a kutatói lét mindennapjaiba. A diákok egymással is megtanultak együttműködni, hiszen témánként két (egy esetben három) diák dolgozott együtt. Megosztották a kísérleti munkát, az előadás készítését és az esetek többségében a dolgozat írását is.

Ajánlom a jelen krónikát a kutatótábor elmúlt öt év diák résztvevőit, az ő tanáraikat, családtagjaikat, barátait, a témavezetőket, a kutatóközpont munkatársait és minden kémiát szerető figyelmébe.

Budapest, 2013. november 7.

Dr. Szépvölgyi János  
főigazgató-helyettes

# 1 AZ 5. KUTATÓTÁBOR



2009-ben az első AKI Kíváncsi Kémikus kutatótábor résztvevői anyagkémiai és környezetkémiai kutatásokkal ismerkedhettek meg. A további táborokban - miután a szervező Anyag- és Környezetkémiai Intézethez (innen a tábor nevében az AKI) a Kémiai Kutatóközpont, majd 2012-től a Természettudományi Kutatóközpont többi kémiai intézete is csatlakozott - jelentősen kibővült a kutatótáborban művelhető témák köre. Preparatív szerves kémiával, biokémiával, katalitikus folyamatok tanulmányozásával, anyagok szerkezetének vizsgálatával is foglalkozhattak a diákok.

Az idén meghirdetett 12 kutatási téma a kémia és az életműködés kapcsolatának, az anyagkémiának és a környezetkémiának a témaköréhez tartoztak. Ezekre a témákra jelentkezettek a 10. és 11. osztályos tanulók. Érdeklődésüket, rátermettségüket, ismereteik megalapozottságát pályázatban kellett bizonyítaniuk. A létszámkeretünket messze meghaladó számú pályázó közül egy bíráló bizottság választotta ki a 25 résztvevőt. A diákok négy határon túli magyar lakta településről és 17 magyarországi helységről érkeztek hozzánk. Ketten közülük külföldi állampolgárok, de itt élnek, és angol nyelven tanulnak. Emiatt az idei tábor részben kétnyelvűvé vált, és ez a tény egy újabb szint vitt a munkába és a tábori életbe: a szakma mellett az angol nyelvű kommunikációt is gyakorolhattuk.

2013. évi kutatótábor résztvevői az ízek kémiájával, mikro- és nanorészecskékkel, a sejtmembrán szerkezetével, májunkt működésével, gyógynövényekkel, a gyümölcsök elemösszetételével, kristályok építésével, fotofizikával, elektronspektroszkópiával, fotokatalizátorokkal, polimer gélekkel és hulladékok újrahasznosításával foglalkozhattak témavezetők irányítása mellett. Öt munkanap alatt megismerhették a laboratóriumi munka fogásait, megtanulhatták a téma művelésének elméleti alapjait, bonyolult műszerek kezelését, a kapott eredmények értelmezését és, hogy milyen következtetések vonhatók le az eredményekből.

A kutatótábor csúcspontja az idén is a miniszimpózium volt, ahol minden diák előadásban foglalta össze a tanultakat, tapasztaltakat. A diákkonferencia szekcióvezetők irányításával nagy nyilvánosság előtt zajlott. Az előadásokat érdeklődéssel hallgatták és az előadókhöz kérdéseket intéztek a kutatóközpont munkatársai és a korábbi kutatótáborok résztvevői.





Az esti órákban sport programok, kirándulások, társasjátékok segítették a munka utáni pihenést, kikapcsolódást, egyben lehetőséget adva arra, hogy a különböző helységekből érkezett és más-más háttérrel rendelkező, de hasonló érdeklődésű fiatalok megismerjék és megszeressék egymást.

A tehetséggondozás mellett fontos feladatunknak tartjuk, hogy a diákok pályaválasztását is segítsük. Ebben a tevékenységben már harmadik éve azok a volt kutatótáborozóink is részt vesznek, akik ma már egyetemisták. Az idén is ellátogattak két esti programunkra, és meséltek egyetemeiről, szakkollégiumaikról. A középiskolás táborozók láthatóan szívesen veszik át a náluk csak néhány évvel idősebbek tapasztalatait, a szervezőt pedig szívmengető érzés tölti el, amikor látja, hogy a három-négy évvel ezelőtt még serdülő diák milyen komoly ifjúvá vált.

Budapest, 2013. november 7.

Lendvayné dr. Győrik Gabriella  
szervező

# 2 RÉSZTVEVŐK



**Árva Bettina Boglárka**  
SZTE Ságvári Endre Gyakorló  
Gimnázium,  
*Szeged*



**Gajda Gergely**  
Bolyai Tehetséggondozó  
Gimnázium és Kollégium,  
*Zenta, Szerbia*



**Baranyai Ajtony Mihály**  
Vörösmarty Mihály  
Gimnázium,  
*Érd*



**Hantosi Dóra**  
Radnóti Miklós Kísérleti  
Gimnázium,  
*Szeged*



**Czuczi Tamás**  
Tóth Árpád Gimnázium,  
*Debrecen*



**Hegyi Virág Debóra**  
Mátyás Király Gimnázium,  
*Fonyód*



**Csibi Levente**  
Varga Katalin Gimnázium,  
*Szolnok*



**Juhos Attila**  
Székely Mikó Kollégium,  
*Sepsiszentgyörgy, Románia*



**Erőss Erika**  
Segítő Mária Római Katolikus  
Gimnázium,  
*Csíkszereda, Hargita megye,  
Románia*



**Keserű György László**  
Baár-Madas Református  
Gimnázium,  
*Budapest*



**Fekete Krisztián**  
Szent István Gimnázium,  
*Kalocsa*



**Kompolti János Ádám**  
Corvin Mátyás Gimnázium,  
*Budapest*



**Kovács Gábor Tamás**  
Katona József Gimnázium,  
*Kecskemét*



**Sággy Péter**  
Súkromné gymnázium s  
v.j.m. Magyar Tanítási Nyelvű  
Magángimnázium,  
*Dunajská Streda, Szlovákia*



**Körömi István**  
Péter András Gimnázium és  
Szigeti Endre Szakképző Iskola,  
*Szeghalom*



**Sipos-Vajda Eszter**  
Petőfi Sándor Evangélikus  
Gimnázium,  
*Mezőberény*



**Li Claudia**  
Eötvös József Gimnázium és  
Kollégium,  
*Tata*



**Szabó Diána Nikoletta**  
Fényi Gyula Jezsuita  
Gimnázium és Kollégium,  
*Miskolc*



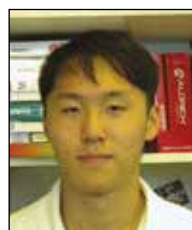
**Minjoon Kim**  
American International School  
of Budapest  
*Budapest*



**Virágh Anna**  
Vörösmarty Mihály  
Gimnázium,  
*Érd*



**Néder Anita Krisztina**  
Boronkay György Műszaki  
Középiskola és Gimnázium,  
*Vác*



**Yue Kun Liu**  
American International School  
of Budapest  
*Budapest*



**Oláh Dóra Petra**  
Török Ignác Gimnázium,  
*Gödöllő*



**Zichó Krisztián**  
Piarista Gimnázium,  
*Budapest*



**Repkényi Dorottya**  
ELTE Apáczai Csere János  
Gyakorlógimnázium,  
*Budapest*

# 3 TÉMÁK / TÉMAVEZETŐK / DIÁKOK

## **Az ízek kémiája**

Szigeti Mariann, *tudományos segédmunkatárs*  
Fegyverneki Dániel, *tudományos segédmunkatárs*  
Hegyí Virág Debóra  
Oláh Dóra Petra

## **Elektronok az anyagtudományban**

Pásztí Zoltán, *PhD, tudományos főmunkatárs*  
Hakkell Orsolya, *PhD, tudományos munkatárs*  
Csibi Levente  
Minjoon Kim

## **Gyógyászati célú kopolimerek**

Pávai Mária, *tudományos munkatárs*  
Kék Ildikó, *tudományos segédmunkatárs*  
Eröss Erika  
Szabó Diána Nikoletta

## **Gyógyszerhordozó mikro- és nanorészecskék**

Naszályi Lívía, *PhD, tudományos munkatárs*  
Szabó Tamás, *tudományos segédmunkatárs*  
Hantosi Dóra  
Kovács Gábor Tamás

## **Hogyan befolyásolja a hidrogén-híd kötés kialakulása a biantril származékok fotofizikáját?**

Demeter Attila, *az MTA doktora, tudományos tanácsadó*  
Sághy Péter  
Sipos-Vajda Eszter

## **Hogyan épül fel a sejtmembrán?**

Keszthelyi Tamás, *PhD, tudományos főmunkatárs*  
Szigyártó Imola, *PhD, tudományos munkatárs*  
Czuczi Tamás  
Gajda Gergely



### **Hulladék bútor pirolízise újrahasznosítás céljából**

Czégény Zsuzsanna, *PhD, tudományos főmunkatárs*  
Bozi János, *PhD, tudományos munkatárs*  
Sebestyén Zoltán, *tudományos segédmunkatárs*  
Árva Bettina Boglárka  
Körömi István

### **Mit rejt a gyümölcs?**

Szentmihályi Klára, *PhD, tudományos főmunkatárs*  
Gergely Anita, *egyetemi hallgató*  
Rábai Mária, *egyetemi hallgató*  
Repkényi Dorottya  
Yue Kun Liu

### **Nanomolekulák hatása a májra**

Veres Zsuzsanna, *az MTA doktora, tudományos tanácsadó*  
Szabó Mónika, *tudományos segédmunkatárs*  
Bátai-Konczos Attila, *tudományos segédmunkatárs*  
Kompolti János Ádám  
Zichó Krisztián

### **Polimer gélek kémiája**

Osváth Zsófia, *tudományos segédmunkatárs*  
Szabó Ákos, *tudományos munkatárs*  
Pásztor Szabolcs, *tudományos segédmunkatárs*  
Li Claudia  
Néder Anita Krisztina  
Virágh Anna

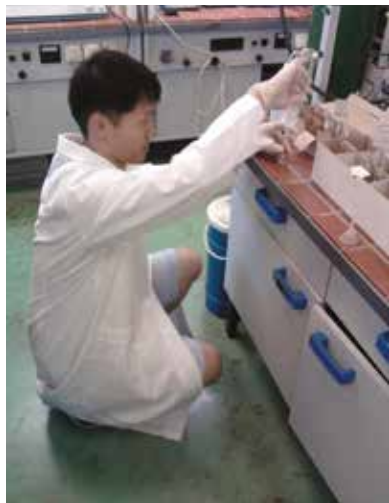
### **Tervezzünk és építsünk kristályokat!**

Kudar Veronika, *PhD, tudományos munkatárs*  
Holzbauer Tamás, *tudományos segédmunkatárs*  
Tóth Viola, *tudományos segédmunkatárs*  
Fekete Krisztián  
Keserű György László

### **Titanát nanocső alapú fotokatalizátorok előállítása és módosítása**

Szegedi Ágnes, *PhD, tudományos főmunkatárs*  
Badari Andrea Cecília, *tudományos segédmunkatárs*  
Baranyai Ajtony Mihály  
Juhos Attila

# 4 PROGRAM



## Június 30., vasárnap

- 14:00 – 17:00 Diákok érkezése a kollégiumba
- 17:00 – 18:00 A táborral kapcsolatos megbeszélés
- 18:00 – 20:00 Játékos ismerkedés

## Július 1., hétfő

- 8:45 Gyülekező a TTK portájánál
- 9:00 Kutatótábor megnyitó  
Köszöntő: Dr. Szépvölgyi János főigazgató-helyettes  
Tudományos előadás: Dr. Tőke Orsolya: Szimmetria a fehérjékben. A szerkezet és a funkció összefüggései
- 10:05 Csoportkép
- 10:20 Laborlátogatások
- 12:00 Tűzvédelmi oktatás
- 12:30 Ebéd
- 13:30 Munka a laborokban
- 17:00 Gyülekező a portán, Városnézés: BME kampusz, ELTE kampusz, Q2, hajókirándulás
- 19:00 Érkezés a kollégiumba

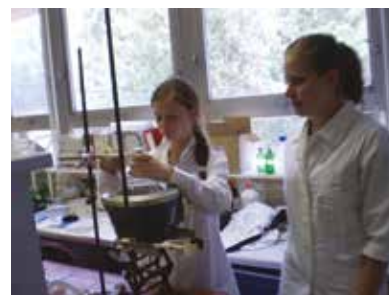
## Július 2., kedd

- 8:45 Gyülekező a portánál
- 9:00 Laborlátogatások
- 10:40 Munka a laborokban (közben ebéd)
- 16:00 Gyülekező a portánál, kirándulás a János-hegyre, közben beszélgetés két volt kutatótáborozóval, Kiss Dóra Judit és Najbauer Eszter Éva egyetemi hallgatókkal
- 20:00 Érkezés a kollégiumba



## Július 3., szerda

- 8:45 Munka a laborokban  
17:00 Gyülekező a portánál, utazás a kollégiumba  
18:00- 20:00 Diákok-Témavezetők foci- és kosármeccs a kollégium sportpályáján



## Július 4., csütörtök

- 8:45 Munka a laborokban  
17:00 Gyülekező a portánál, utazás a kollégiumhoz  
18:00 - 19:00 Társasjáték: Játék az elemekkel.  
Játékvezető: Dr. Mohai Miklós  
19:00 - 21:00 Volt kutatótáborozók mesélnek az egyetemeikről, szakkollégiumokról:  
Bőőr Katalin, ELTE TTK vegyész szak, Bolyai Szakkollégium  
Janzsó Péter Zoltán, BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szent-Györgyi Albert Szakkollégium  
Börcsök Bence, University of Cambridge, St. John's College



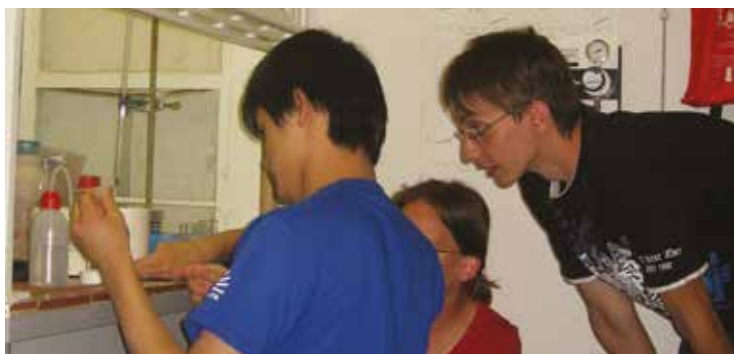
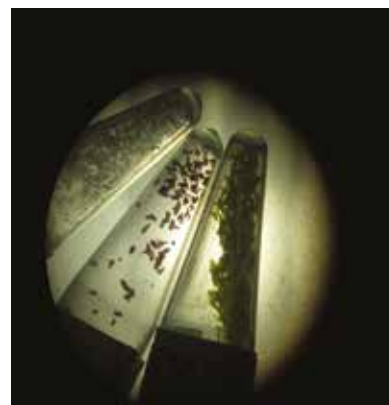
## Július 5. péntek

- 8:45 Munka a laborokban  
13:00 „AKI kíváncsi kémikus” Miniszimpozium a Diákok előadásaival  
16:00 Kutatótábort Dr. Valyon József osztályvezető zárja  
16:30 Fogadás ajelenlegi és volt kutatótáborozók, témavezetőik és vendégeink részére  
17:30 Távozás a kutatóközpontból a kollégiumba  
20:00-22:00 Esti séta a Várban



## Július 6., szombat

- 11:00-ig Diákok távozása a kollégiumból









# 5 MINISZIMPÓZIUM

## „AKI kíváncsi kémikus” – Miniszimpózium 2013

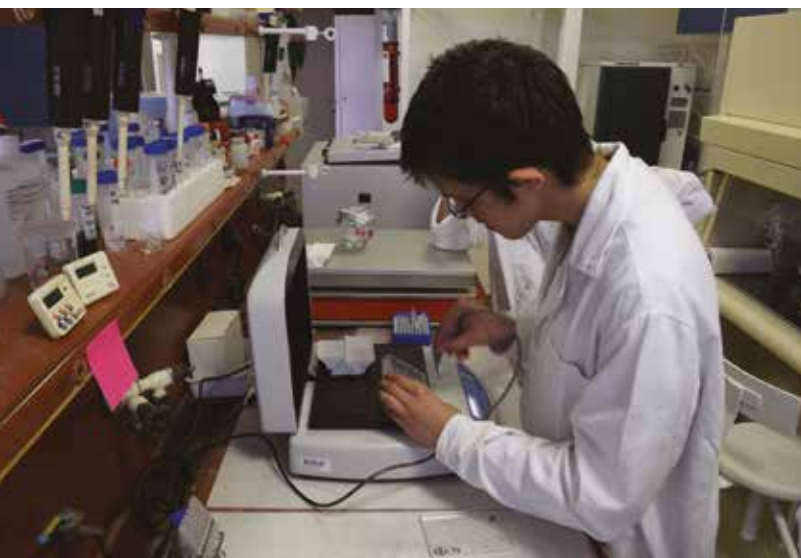
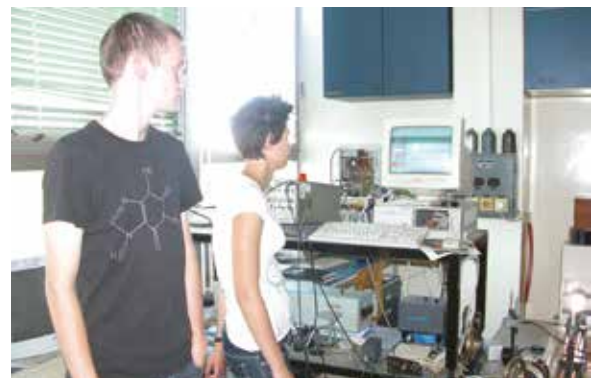
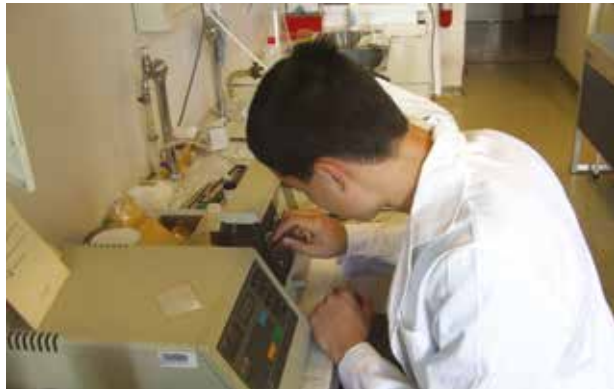
**Helyszín:** Budapest, Pusztaszeri út 59-67., IV. épület 2. emelet, előadóterem

**Időpont:** 2013. július 5. 13:00 – 16:20

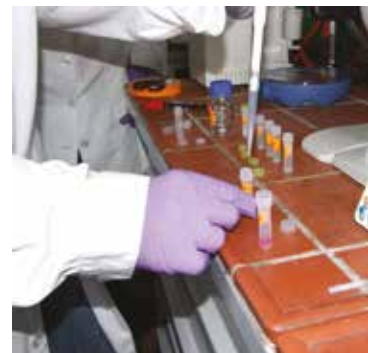
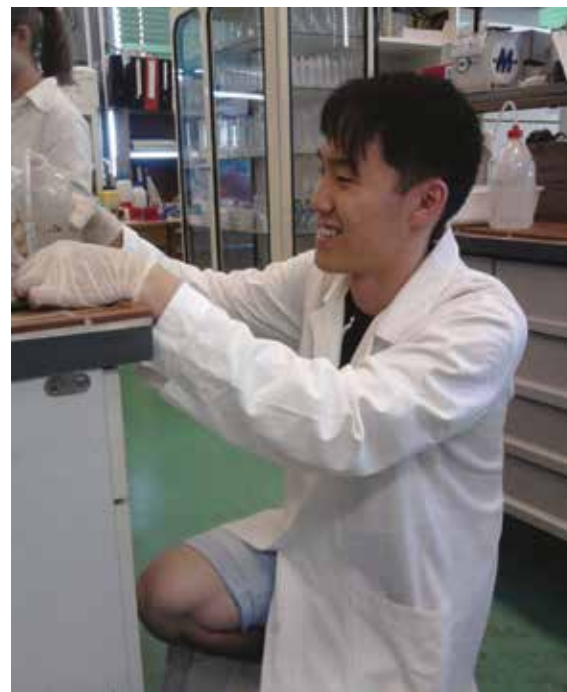
### Program:

<b>13:00 – 13:05</b>	<i>A miniszimpóziumot megnyitja:</i> <b>Valyon József</b> , tudományos tanácsadó, osztályvezető
<b>13:05 – 14:23</b>	<b>Kémia és életműködés szekció</b> vezeti: <b>Keszthelyi Tamás</b> , tudományos főmunkatárs
<b>13:05 – 13:15</b>	<b>Hegyí Virág Debóra és Oláh Dóra Petra:</b> Az ízek kémiája
<b>13:18 – 13:28</b>	<b>Hantosi Dóra és Kovács Gábor Tamás:</b> Mikro- és nanonészecskék a mikroszkóp alatt és az életben
<b>13:31 – 13:41</b>	<b>Czuczi Tamás és Gajda Gergely:</b> Hogyan épül fel a sejtmembrán?
<b>13:44 – 13:54</b>	<b>Kompolti János Ádám és Zichó Krisztián:</b> Hogyan hatnak a nanomolekulák májunkt működésére?
<b>13:57 – 14:07</b>	<b>Erőss Erika és Szabó Diána Nikoletta:</b> Gyógyászati célú kopolimerek
<b>14:10 – 14:20</b>	<b>Repkényi Dorottya és Yue Kun Liu:</b> Mit rejt a gyümölcs?
<b>14:23 – 14:30</b>	<i>Frissítő szünet</i>
<b>14:30 – 15:55</b>	<b>Anyag- és környezetkémia szekció</b> vezeti: <b>Demeter Attila</b> , tudományos tanácsadó
<b>14:30 – 14:45</b>	<b>Csibi Levente és Minjoon Kim:</b> Elektronok az anyagtudományban - Electrons in materials science
<b>14:48 – 14:58</b>	<b>Fekete Krisztián és Keserű György László:</b> Tervezzünk és építsünk kristályokat!
<b>15:01 – 15:11</b>	<b>Sághy Péter és Sipos-Vajda Eszter:</b> Hogyan befolyásolja a hidrogén-híd kötés a biantril származékok fotofizikáját?
<b>15:14 – 15:24</b>	<b>Baranyai Ajtony Mihály és Juhos Attila:</b> Titanát nanocső alapú fotokatalizátorok
<b>15:27 – 15:37</b>	<b>Árva Bettina Boglárka és Körömi István:</b> Hulladék bútor pirolízise újrahasznosítás céljából
<b>15:40 – 15:55</b>	<b>Li Claudia, Néder Anita Krisztina és Virágh Anna:</b> Polimer gélek kémiája
<b>16:00 – 16:20</b>	<i>Zárás és értékelés:</i> <b>Valyon József</b> , tudományos tanácsadó, osztályvezető
<b>16:20 – 17:00</b>	<i>Büfé a Diákok, Témavezetőik és Vendégeink részére</i>

# 6 LABORMUNKÁBAN









# 7 DOLGOZATOK

## Az ízek kémiája

**Hegyí Virág Debóra**

Mátyás Király Gimnázium, Fonyód

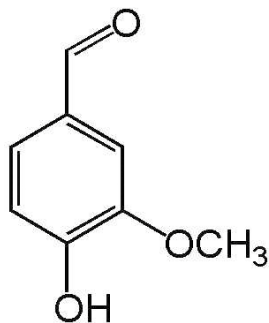
**Oláh Dóra Petra**

Török Ignác Gimnázium, Gödöllő



### Bevezetés

Az MTA Természettudományi Kutatóközpontjának Anyagtudományi és Környezatkémiai Intézete által meghirdetett nyári táborba pályázni kellett, 12



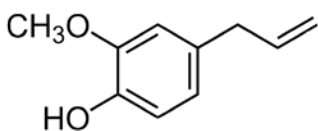
1. ábra A vanillin molekula

megadott témából lehetett választani. Utólag visszagondolva mi kiválasztottuk a lehető legjobbat. Bár a címmel ellentétben nem kóstolgattunk vegyszereket, azért így is sok érdekes dolgot kipróbálhattunk. Az ott töltött hét során megismertük a fűszernövények és gyógynövények világát, amelyek a gyógyászatban

betöltött szerepük miatt a mindennapi élet fontos szereplői. Lényeges tudni, milyen molekulákból épülnek fel az egyes jótékony hatású növények, hogy azokat a jövőben mesterségesen, ipari méretben is elő lehessen állítani.

### A kutatások váza

A tábor során elvégzett kísérleteink két részre bonthatók. Az esetek egy részében természetes



2. ábra Az eugenol molekula

alapanyagokból - például fűszernövényekből - nyertük ki a hatóanyagot, míg a másik részben mi magunk állítottunk elő

szintetikus anyagokat: gyümölcsésztereket. A vizsgált anyagokat aztán különböző eljárásokkal tisztítottuk, majd a mintákat különféle módszerek

segítségével elemeztük. A kísérlet akkor volt sikeres, ha valóban azt az anyagot vontuk ki vagy állítottuk elő, amely a már meglévő tudományos kutatások szerint várható volt.

### Vanília & Szegfűszeg

Irodalomból ismert, hogy a vanília fő komponensei a vanillin [1.ábra] és az izovanillin, míg a szegfűszegé az eugenol [2.ábra], a kariofillén ill. alfa-kariofillén. Első kísérleteink célja ezen molekulák kinyerése volt, ezért a vaniliát és a szegfűszeget mozsárban apróra törtük, majd szűrőbetétbe helyeztük. Ezt követően Soxhlet-extraktor segítségével megkezdtuk a hatóanyagok kioldását a fűszerekből.

### Soxhlet-extraktor

Nevét feltalálójáról, Franz von Soxhletről kapta, aki a műszert eredetileg lipidek szilárd anyagokból történő extrahálására készítette, de - ahogy kísérleteink is bizonyítják - nem csak erre használható. A berendezés [3.ábra] alján egy lombikban elhelyezett oldószer - esetünkben dietil-éter - a melegítés hatására folyamatosan párolog, majd a lombikra szerelt hűtőben lecsapódik, és a mintára csepegve kioldja annak hatóanyagát. A körfo-lyamat több órán keresztül zajlik, ennek következtében



3. ábra A Soxhlet-extraktor felépítése





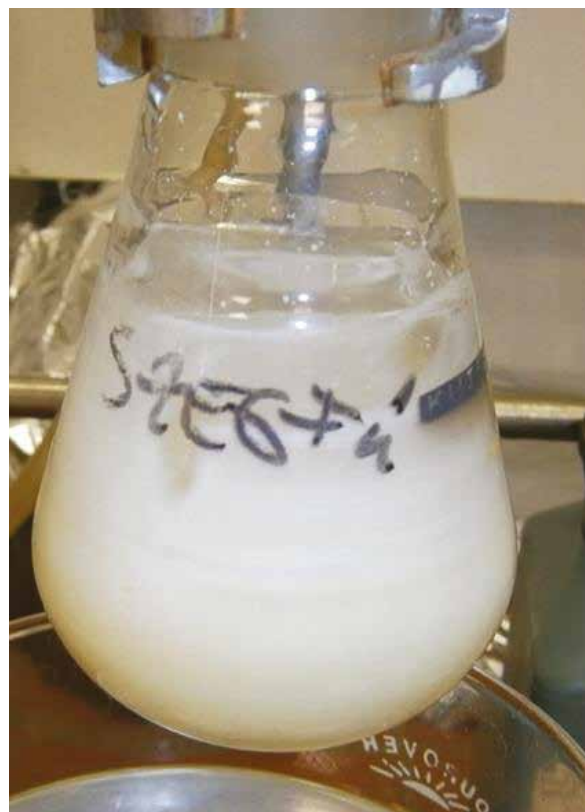
4. ábra A vanília-extraktum bepárlás után

az oldószer a mintából egyre több hatóanyagot mos ki, így az extrahálendő komponens feldúsul a lombikban. A berendezés tehát biztosítja a folyamatos extrakciót. További fontos és igen előnyös tulajdonsága, hogy a forralás hatására a lombikból csak az oldószer távozik, amely folyamatosan megújulva hatékonyá teszi az extrakciót.

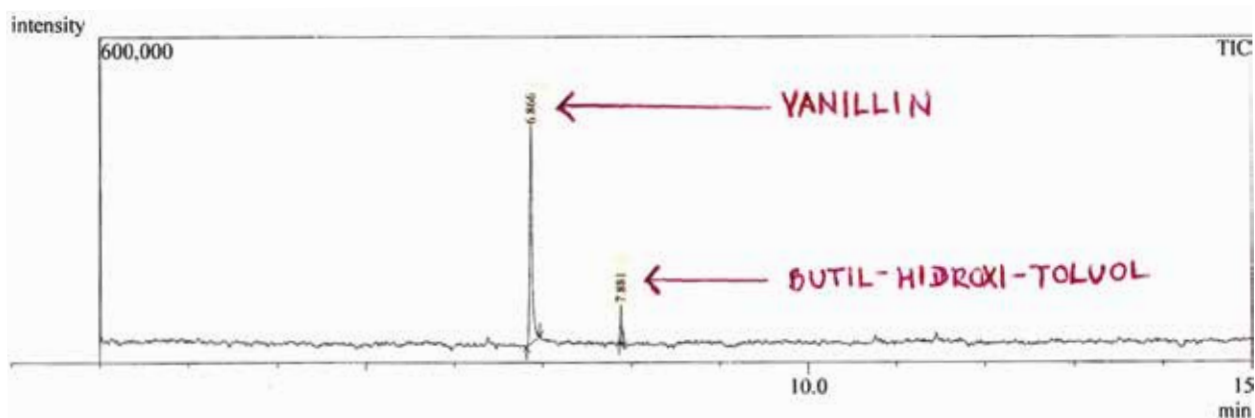
#### VRK

A következő lépésben vékonyréteg-kromatográfiával (VRK) vizsgáltuk a mintákat. A vékonyréteg-kromatográfia egy analitikai kémiai módszer, nem illékony vegyületek vizsgálatára és összehasonlítására alkalmas. Története az 1930-as évekig nyúlik vissza, felfedezése Shraiber nevéhez fűződik, aki kísérleteiben síkbeli "oldószer-réteget" és adszorbens felületet használva figyelte meg, hogy a felületen eltérő magasságig felfutott oldott anyagok körökként helyezkednek el, és fluoreszkáló tulajdonságuknak köszönhetően UV fény alatt megfigyelhetőek. A kromatográfia jelenségének alapja, hogy az eltérő polaritású, más funkciós csoporttal rendelkező anyagok eltérő módon oldódnak és kötődnek meg a felületen, ezért futnak különböző távolságra a "foltok". Ma a VRK lapok készítéséhez általában alumínium hordozót és szilikagél réteget használnak. Az eljárás során a vizsgálni kívánt anyagokból mintát vettünk, és a VRK lapra helyeztük. A vanília esetében az extraktumot és a laboratóriumban megtalálható, kereskedelmi forgalomban kapható izovanillint és ortovanillint cseppentettünk egymás mellé összehasonlítás céljából. Ezután a lapot futtatókádba helyeztük, ahol hexán és etil-acetát 3:1 arányú oldatát használtuk oldószerként. Rövid

várakozás után az adszorbens felületen az oldószer szintje elérte a megfelelő magasságot (a VRK lap tetejétől pár milliméter). Kísérletünkben UV lámpát, DNP-t (dinitro-fenilhidrazin) és kálium-permanganátot használtunk a foltok – a különböző anyagok – előhívására. Az előhívószert kiválasztását a molekula speciális csoportjai határozzák meg: ha olyan részletek szerepelnek molekulában, amelyek UV tartományban képesek gerjesztődni, akkor UV lámpa alá helyezve a VRK lapot világítanak a foltok. DNP esetében a vizsgált molekulában lévő oxo-csoport (aldehid vagy keton) reagál, és jellegzetes, narancssárga vagy vörös foltként hívódik elő a folt. A kálium-permanganát oxidálja a kettős kötést, így a kálium-permanganátba mártott VRK lapon a minta sárgásbarna színnel látszik a lila háttéren. Előhívás után megvizsgáltuk, hogy a foltok egymáshoz képest hogyan helyezkednek el. Amelyek közel egyforma magasságba futottak, azoknál sejtettük, hogy ugyanazt a komponenst tartalmazzák. Megfigyeltük, hogy az izo- és ortovanillin estében mindkét anyag egy-egy körben koncentrált, melyek különböző magasságig futottak. Az extraktum esetében két, az előzőeknél kisebb foltot láttunk, a nagyokkal megegyező magasságban. Ebből arra



5. ábra A szegfűszeg-extraktum bepárlás után



6. ábra A vanília-extraktum totál-ion kromatogramja

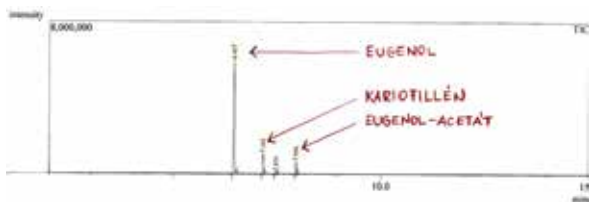
következtettünk, hogy a vanília extraktum mindkét komponenst tartalmazza.

### Rotációs vákuumbepárló

Mielőtt tovább vizsgáltuk volna az extraktumot, szükséges volt, hogy koncentráltabb oldatot kapjunk. Ehhez az oldószer eltávolítására volt szükség, ezért rotációs vákuumbepárlást alkalmaztunk. A berendezés használata előnyösebb az egyszerű desztillálásnál, de csak olyan oldószereknél használható eredményesen, melyek atmoszférikus forráspontja 100 °C-nál alacsonyabb. Az alacsony nyomás és a lombik forgatása által megnövelt párolgási felület miatt csökken a bepárlás ideje, és túlhevülés sem léphet fel. Az alacsony hőmérsékleten pedig nem kell attól tartanunk, hogy a szerves anyagok elbomlanak. Az extraktumokból bepárlással eltávolítottuk a dietil-étert, a vaníliából barna, olajos anyagot, a szegfűszegből pedig halványsárga, szilárd anyagot kaptunk [4. és 5. ábra]. A visszamaradó nyerstermékek készen álltak a további vizsgálatokra.

### GC-MS

A következő analitikai módszer a gázkromatográfia-tömegspektroszkópia (röviden GC-MS) volt. A berendezés két fő részből áll. A



7. ábra A szegfűszeg-extraktum totál-ion kromatogramja

gázkromatográf a VRK-hoz hasonlóan az egyes komponensek térbeli elválasztására szolgál, de mozgófázisa a VRK-val ellentétben nem folyadék, hanem gáz, amely a nagy nyomás hatására áramlik keresztül az adszorbens anyaggal töltött kromatográfias oszlopon. A minta komponenseit a vivőgáz szállítja, és azok eltérő tulajdonságaik miatt különbözőképpen kötődnek meg az állófázis felszínén, ezáltal az oszlop végén már egymástól elkülönülve jelennek meg. Vivőgázként leggyakrabban héliumot, nitrogént vagy argont használnak. A tömegspektrométer detektorként működik, az ide beérkező, időben elkülönült komponensek ionos részecskékké alakulnak. Ezek a részecskék fajlagos tömegük alapján különböző eszközök segítségével (pl.: elektromos vagy mágneses mezők) elkülöníthetők egymástól. Az elkülönített ionok intenzitását folyamatosan mérve kapjuk a tömegspektrumot. Az ionáramok intenzitását a totál-ion kromatogramon (TIC) elemezhetjük, mellyel részletes képet kaphatunk a minta összetételéről. A kísérletsor végén tehát sikerült igazolnunk, hogy a vaníliában legnagyobb mennyiségben a vanillin, és valamivel kisebb arányban az izovanillin található meg [6. ábra], a szegfűszeg fő komponensei pedig az eugenol, a kariofillén és az alfa-kariofillén [7. ábra].

### Ananász & eper

A második reakciósor célja az elsőnek pont az ellenkezője volt: nem természetes anyagok fő komponensét kerestük, hanem szintetikus úton próbáltunk előállítani természetes illóanyagokat. A két választott vegyület az etil-butanoát és a propil-izobutanoát volt (a szakirodalom szerint az előbbi az ananász illatára, az utóbbi pedig egy ananász-eper illatkeverékre emlékeztet). A két gyümölcsésztert észterszintézissel állítottuk elő [8.

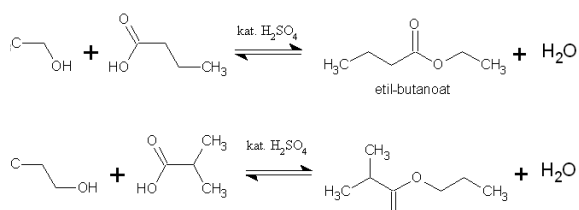


**8. ábra** Az észterszintézis során az alkohol és a karbonsav fokozatosan alakult észterré

és 9. ábra]. A több órás folyamat után következett a reakcióelegy feldolgozása.

### Rázótölcsér [10.ábra]

A többkomponensű keveréket először vízre öntöttük, amelybe beoldódott a kénsav katalizátor. Ezután dietil-étert adtunk hozzá, majd összeráztuk. Nátrium-kloridos kisózást követően az éteres fázist elválasztottuk a víztől, majd a vizes fázist újra kiráztuk. Ezután az egyesített szerves fázishoz nátrium-hidrogén-karbonátot adtunk, és így a maradék kénsavat eltávolítottuk az éteres oldatból. A szerves fázist telített



**9. ábra** A két észterszintézis egyenlete

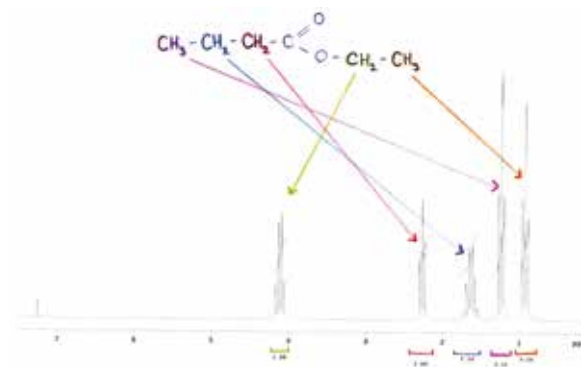


**10. ábra** A rázótölcsérben jól látszik a fázishatár

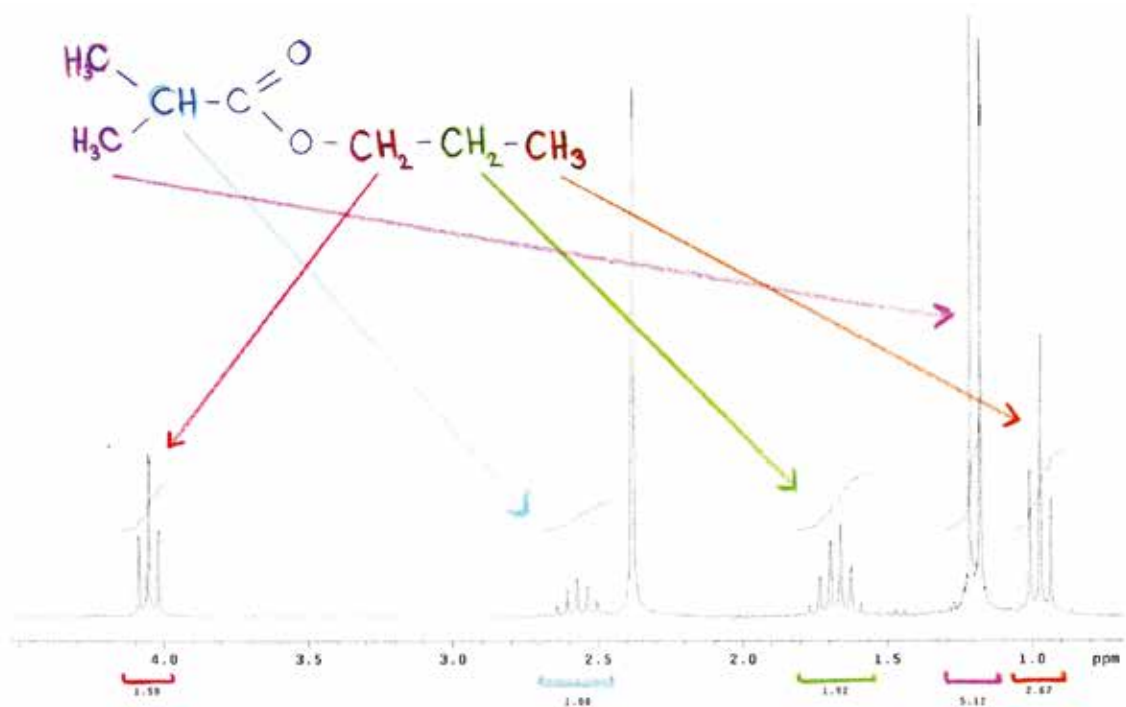
sóoldattal is kiráztuk, majd nátrium-szulfáttal szárítottuk, így a maradék vizet megkötöttük. Ezt követte a rotációs vákuumbepárlás, melynek során - ahogyan az NMR spektrumról leolvasható - előbb az éter, majd az etanol is ledesztillált az észtertől.

### NMR

A szintetizálás után a kapott termékeket nukleáris mágneses rezonancia spektroszkópiának (NMR)



**11. ábra** Az etil-butanoát NMR-spektruma



12. ábra A propil-izobutanoát NMR-spektruma

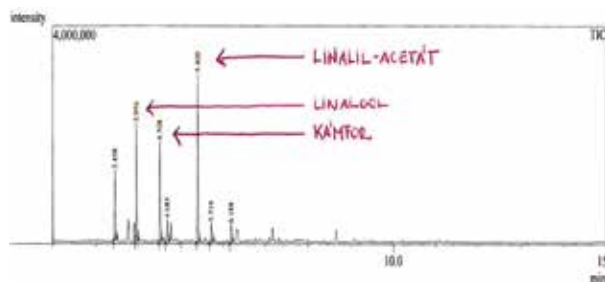
vetettük alá. A technikát Isidor Isaac Rabi fedezte fel 1938-ban. Az NMR-spektroszkópia képéből megállapítható egy molekulában lévő atomok minősége és árnyékoltsága, továbbá a szomszédos atomok minősége és száma. Ezen adatok segítségével meghatározható a vizsgált molekula szerkezete. Ezt a technikát alkalmazva sikerült bizonyítanunk, hogy az előállított termékek valóban azok a gyümölcsészterek voltak, amiket vártunk. [11. és 12. ábra]

### Levendula & koriander

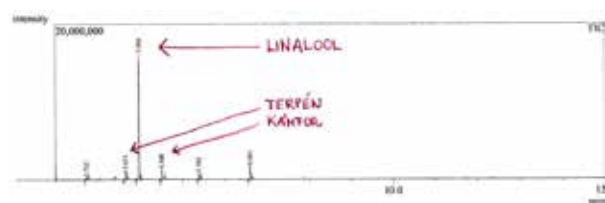
A harmadik kísérletünk igen összetett volt. Először természetes anyagokból - a levendulából és a korianderből - nyertük ki a hatóanyagot, majd azt szintetikus úton is előállítottuk. A szakirodalom alapján azt vártuk, hogy a három vegyület ugyanaz lesz: linalool. A linalool (3,7-dimetilokta-1,6-dién-3-ol) egy királis molekula, kiralitáscentrumsa C<sub>3</sub>-nél van. A királis molekulákra jellemző, hogy tükörképükkel nem hozhatóak fedésbe. A linalool esetében a két enantiomer (tükörképi pár) az R-(-)-linalool és az S-(+)-linalool. Előbbi a levendula, míg utóbbi a koriander fő komponense. A két természetes anyagból extrakcióval nyertük ki az összetevőket, a már említett Soxhlet-extraktor segítségével. Az oldószer itt is dietil-éter volt.

### Oszlopkromatográfia & vékonyréteg-kromatográfia

Az extraktumokat rotációs vákuumbepárlóba helyeztük, és ledesztilláltuk az oldószert. A művelet végén nem sok tiszta anyagunk maradt, de arra elég volt, hogy GC-MS-ben megvizsgáljuk a két hatóanyag összetételét. [13. és 14. ábra]

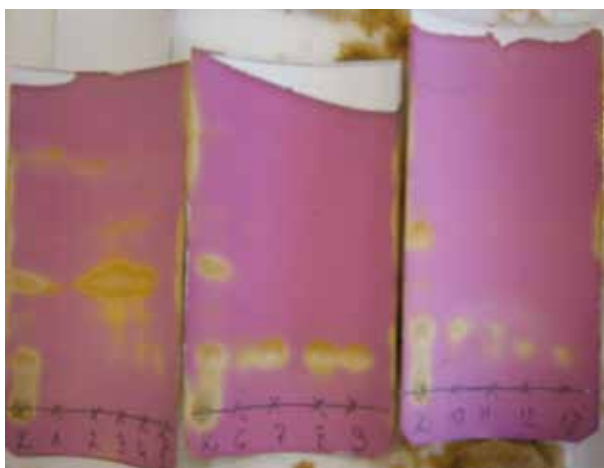


13. ábra A levendula-extraktum totál-ion kromatogramja



14. ábra A koriander-extraktum totál-ion kromatogramja





**15. ábra** A levendula-extraktum oszlopkromatográfiával elkülönített frakcióinak VRK-spektruma

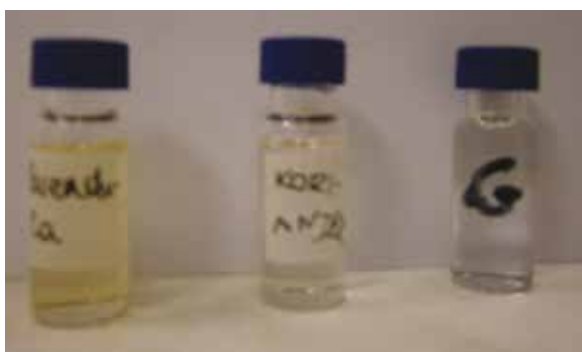


**16. ábra** A koriander-extraktum oszlopkromatográfiával elkülönített frakcióinak VRK-spektruma

Ezután oszlopkromatográfiás tisztítást végeztünk. Az oszlopkromatográfia lényege, hogy az állófázis egy csőben (oszlop) található, melyen a vizsgálandó anyag különböző összetevői különböző sebességgel haladnak át. Speciális eljárási forma a flash oszlopkromatográfia, amelyet W.C. Still dolgozott ki 1978-ban. Ebben az esetben az oszlop tetején nyomást vagy az oszlop végén vákuumot alkalmazunk. Mindkét esetben az oldószer és vele együtt a tisztítandó anyag is gyorsabban halad át az oszlopon. Mi ez utóbbit használtuk kísérleteink során. A kapott frakciókat külön gyűjtöttük, egyenként megvizsgáltuk vékonyréteg-kromatográfiás

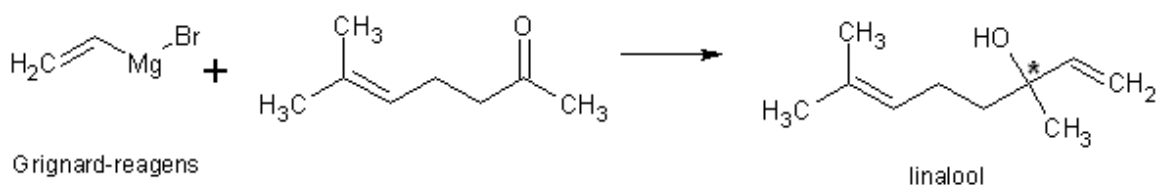
eljárás segítségével [15. és 16. ábra], és összehasonlítottuk az oszlopkromatográfia előtti tiszta anyag VRK-képével. Így sikerült kiemelni azokat a frakciókat, amelyek tisztán tartalmazták a linaloolt, a levendulánál az R, míg a koriander esetében az S enantiomert feleslegben tartalmazó terméket. A kísérlet tehát sikeresnek mondható. Mind a levendula, mind a koriander esetében tiszta anyagokat kaptunk, a bepárlás után előbbi sárga, utóbbi barnás színű lett. [17. ábra] A levendula esetében illata erőteljes maradt, a koriandernél az illat intenzitása csökkent.

### Grignard-reagens



**17. ábra** A levendula- és koriander-extraktum, valamint a Grignard-reakció végtermékének bepárlás utáni állapota

A kísérleteink során megpróbáltuk előállítani a - már korábban a levendulából és a korianderből is kinyert - linaloolt szintetikus úton, az enantiomereket 1:1 arányban tartalmazó racém elegy formájában. A linaloolt a laboratóriumban megtalálható 6-metilhept-5-én-2-onból egy úgynevezett Grignard-reakcióban lehet előállítani [18. ábra]. A reakció során egy új szén-szén kötés alakul ki. A Grignard-reagens R-Mg-X általános képlettel felírható fémorganikus vegyület, ahol R egy alkilcsoport, X pedig egy halogén.. Mivel igen érzékeny reakcióról van szó, víz- és



**18. ábra** A Grignard-reakció egyenlete



19. ábra A Grignard-reakció felépítése

oxigénmentes környezetre volt szükség. Ezért a reagáló anyagokat zárt és argongázzal töltött lombikba injektáltuk. [19.ábra] A folyamatos hűtés és keverés mellett a vinil-magnézium-bromid (Grignard-reagens) és a 6-metilhept-5-én-2-on több köztiterméket követően alakult át. A végtermék a várt linalool volt, melyet több módszerrel is ellenőriztük. A VRK, az NMR, és a GC-MS spektrum is azt bizonyítja, hogy a



20. ábra A Grignard-reakció végtermékének totál-ion kromatogramja

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	10.439	BV	0.0512	102.71104	31.38083	49.28373
2	10.571	VB	0.0535	105.69657	30.44859	50.71627
Grignard-reakció (racém linalool)						
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	10.434	PV	0.0498	40.41000	12.48406	12.78100
2	10.555	VB	0.0561	275.76245	76.50674	87.21900
Koriander (R-linalool)						
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	10.437	MP	0.0612	54.61740	14.87864	96.04818
2	10.562	FM	0.0608	2.24719	6.16508e-1	3.95182
Levendula (R-linalool)						

21. ábra A Grignard-reakció végtermékének, illetve a levendula- és a koriander extraktumnak a totál-ion kromatogram kivonata. Az összehasonlításon jól látszik, hogy míg a két természetes anyag majdnem 100%-ban tartalmazza az egyik ill. a másik enantiomert, addig a racém elegyben 50-50%-ban mindkettő megtalálható.

kísérlet eredményes volt: sikerült előállítanunk a levendula és a koriander fő hatóanyagának racém elegyét. [20. és 21. ábra]

## Befejezés

Az egyhetes tábor során sikerült természetes anyagokból (vanília és szegfűszeg, illetve levendula és koriander) kinyerni a fő komponenseiket, valamint szintetikus úton létrehozni természetes illóanyagokat (etil-butanoát és propil-izobutanoát). Ezen kívül Grignard-reagens felhasználásával előállítottuk a levendulában és a korianderben található királis linalool két enantiomerjét egyaránt tartalmazó racém elegyet. Munkánk során használtuk a Soxhlet-extraktort és a rázótolcsért, megismerkedtünk a vékonyréteg- és az oszlopkromatográfia elvével, valamint lehetőségünk nyílt a gázkromatográf-tömegspektrométer, a nukleáris mágneses rezonancia spektroszkóp, és a rotációs vákuumbepárló kipróbálására.

Szeretnénk köszönetet mondani mentorainknak, Szigeti Mariannak és Fegyverneki Dánielnek, valamint a 302-es, 303-as és 304-es labor munkatársainak; továbbá Lendvayné Györi Gabriellának, aki az egész tábort megszervezte és lebonyolította. Végül köszönjük az MTA Természettudományi Kutatóközpontjának, hogy részt vehettünk a táborban, és egy elképesztő hetet töltöttünk ott.

# Gyógyszerhordozó mikro- és nanorészecskék



**Hantosi Dóra**

Radnóti Miklós Kísérleti Gimnázium, Szeged

**Kovács Gábor**

Katona József Gimnázium, Kecskemét

## Bevezetés

2013 nyarán volt szerencsénk részt venni a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont „AKI Kíváncsi Kémikus” nyári kutatótáborában, amely során mikro- és nanohordozókat állítottunk elő a doxorubicin nevű rákgyógyszer célzott szállítására és leadására (1. kép).

A modern kémiában megnőtt a gyógyszerhordo-

ezután következett csak a munka. Az első nap folyamán megismerkedtünk a nanolabor használatának alapvető szabályaival, az ott található eszközök működésével. Szerdától viszont már reggel 8-tól délután 5-ig bent voltunk a laborban - mégsem volt olyan része a napnak, amit untunk volna. Minden új volt és izgalmas. Még egy olyan hétköznapi tárgy is, mint egy pipetta, modernebb volt az iskolában megszokottnál, emiatt első feladatunk ezek



1. kép Dóri és Gábor

zók jelentősége, amelynek lényege, hogy a gyógyhatású anyagot egy burokba zárjuk (kapszulázzuk), melyen keresztül a kapszula szabályozott körülmények között, folyamatosan adja ki azt magából. Hétfő- és kedd délelőtt laborlátogatások voltak,



2. kép Pipettázunk

tanulmányozása volt (2. kép). Gyorsan megtanultuk az alapokat, és kezdődhetett az igazi munka. A nanohordozót cirkónium-dioxidból szintetizáltuk, majd vizsgáltuk a doxorubicinnak hordozóra való adszorpcióját, és a kitozán molekula stabilizá-



ló hatását a hordozóra. Az adszorpciót – bár lényegesen kisebb határfokkal – rodamin 6G molekulával is kiviteleztük (ez egy festék, amit modellként használtunk, mintha gyógyszer lenne).

A mikrohordozót zselatinból állítottuk elő, az előzőekhez hasonlóan doxorubicin és rodamin 6G molekulákat zártunk bele, a stabil szerkezet elérése érdekében pedig glutáraldehiddel térháló-sítottuk.

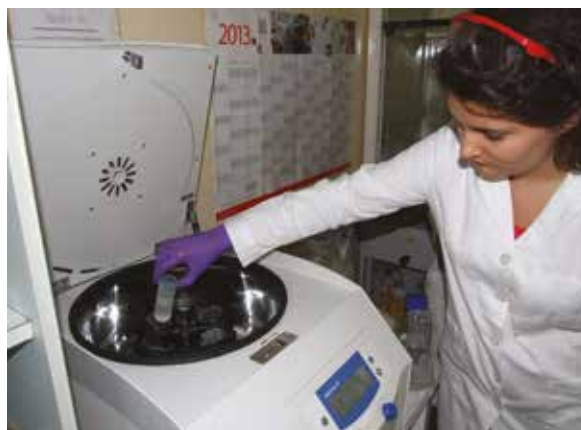
A hordozóinkat pásztázó- és transzmissziós elektronmikroszkópok (SEM és TEM) segítségével vizsgálhattuk, a doxorubicint és a rodamin 6G-t pedig – fluoreszcenciájuknak köszönhetően – fluoriméterrel vagy fluoreszcens mikroszkóppal (3. kép) figyelhattuk meg. Lehetőségünk volt UV-látható és infravörös spektroszkópiát végezni, dinamikus fényszórás (DLS) és zéta-potenciál mérést végrehajtani.



**3. kép** Optikai mikroszkóp transzmissziós látható és reflexiós ultraibolya fényforrással

### Cirkónium-dioxid nanohordozók előállítás és vizsgálata

A szintézis előtt gyakorolhattunk mikrofecskendőkkel, amelyeket később argongázzal töltött kesztyűdobozban kellett használnunk a vízmentes környezetben végrehajtott szintézishez. A szintézis során etanol és cézium-klorid oldat elegyéhez adtuk hozzá a vízerzékeny tetrabutoxi-cirkonát oldatot (TBOZ). A reakció eredményeként az elegy gyors megfihéredését tapasztaltuk: kolloid rendszer képződött.

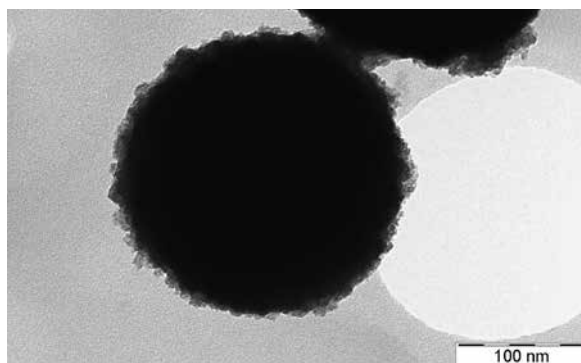


**4. kép** Nanorészecskék ülepítése asztali centrifugával

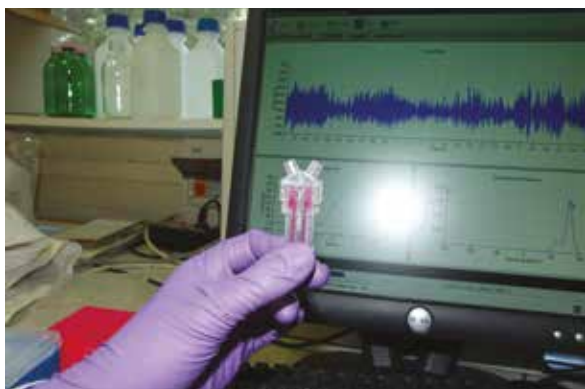
A kapott szuszpenziót másnap centrifugáltuk (4. kép), ekkor a részecskék kiülepedtek, és mi eltávolítottuk a kívánt mérettartományon kívül eső részecskéket (pár nanométeres részecskék a felülúszóban). Ezután tiszta oldószerben felvettük a részecskéket az ultrahangos fürdő segítségével (felráztatás).

A kapott kolloid rendszert ezután lehetőségünk volt SEM és TEM alatt vizsgálni. A mintákat mi magunk helyeztük a gridekre (mintatartó rácsok), mely során ismételten használhattuk kedvenc eszközünket, az automata pipettát. A vizsgálatok eredménye megmutatta, hogy részecskéink 200 nm körüli, nem tökéletesen egyenletes felületű, gömb alakú képződmények voltak (5. kép). Mintáinkat DLS és zéta-potenciál mérésnek is alávetettük, melyek a TEM és SEM mérésektől jelentősen eltérő, 670 nm körüli átlagátmérőt mutattak. Az eltérés magyarázataként az szolgált, hogy ez a mérés a maximum 100 nm átlagátmérőjű részecskéket tartalmazó, monodiszperz rendszerekre alkalmazható. Később szárítószekrényben végzett szárítás után megállapítottuk a rendszerünk szárazanyag-tartalmát, amely 6,4 mg/ml volt.

A mérés után nanohordozóinkba doxorubicint és rodamin 6G-t zártunk. A mintákat egy éjszakán át



**5. kép** Cirkónium-dioxid nanorészecskéről készített transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel



**6. kép** Küvettába helyezett, hatóanyagot tartalmazó nano-hordozók szuszpenziója

állni hagytuk, majd azt tapasztaltuk, hogy a doxorubicines minta üledéke (részecskék) lila színűre változott, míg a rodaminos minta üledéke fehér maradt. A színváltozás azt jelezte számunkra, hogy a doxorubicin adszorpciója sikeres volt, míg a rodaminé kevésbé. A nanohordozók stabilizálására a mintákhoz kitozán oldatot öntöttünk. A mintákon elvégzett zéta-potenciál mérés megmutatta, hogy az előzetes várakozásoknak megfelelően a doxorubicin nagy hatásfokkal adszorbeálódott, a kitozán pedig javított a hordozó stabilitásán (megnövekedett felületi töltés) (6. kép).

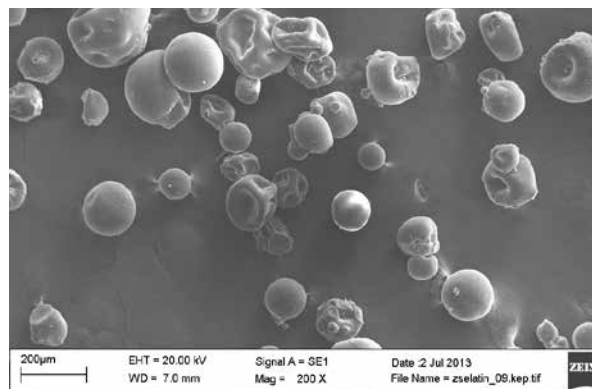
Emellett a doxorubicinból és a rodamin 6G-ből is törzsoldatot készítettünk analitikai mérleg segítségével. A törzsoldatokból pedig a kalibrációhoz szükséges hígítási sort állítottunk elő pipettákkal (7. kép).

A rodamin és doxorubicint tartalmazó mintákat optikai mikroszkóp alatt is vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a nanorészecskék optikai mikroszkóppal külön-külön nem láthatók, viszont a betöltött anyagok fluoreszcenciája miatt észlelhetőek voltak.

Az infravörös spektroszkópia is megerősítette, hogy a doxorubicin betöltése a hordozókba sikeres volt. Emellett a nanohordozók és biopolimerek



**7. kép** A rodamin 6G kioldódásának vizsgálatához készített kalibráló sorozat

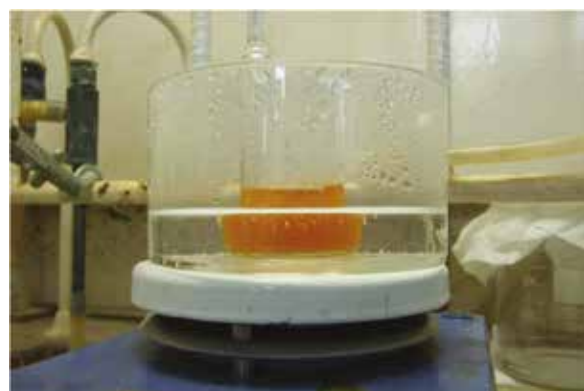


**8. kép** Zselatin mikrogömbök SEM felvétele

– kitozán, szentjánoskenyér liszt és keményítő - kölcsönhatását is vizsgáltuk. A vizsgálat során az utóbbi két polimer nem mutatott kölcsönhatást. A hét utolsó vizsgálatként a doxorubicin hatóanyag hordozóból való kioldódását követtük UV-látható spektroszkópiával, és a kapott mérési adatokra függvényt illesztve megkaptuk a hatóanyag kioldódási folyamatára vonatkozó sebességi állandót:  $k_{25^\circ\text{C}} = 7,9 \times 10^{-3}$  1/perc, és a kioldódás felezési idejét: 87 perc. Valószínűnek tartjuk, hogy a kioldódási kinetika más pH-n jelentősen változna.

### Zselatin hordozók előállítása és vizsgálata

A hét során mikrométeres nagyságú kapszulák előállítását tűztük ki célul, zselatin felhasználásával (8. kép). Ezekbe is doxorubicint töltöttünk, majd figyeltük vizes közegben való kioldódását. Elkészítettünk egy vizes zselatinoldatot, melynek egyik részletébe doxorubicint, a másik részébe rodamin 6G-t kevertünk. Ezzel a két részlettel külön dolgoztunk. A vizes zselatinoldatot növényi olajban diszpergáltuk mágneses keverő segítségével, és 85°C-on kevertetve elpárologtattuk belőle a víztartalom kb. 75%-át. Nagy igyekezetünkben a főzőpoharat kis híján beleborítottuk a zselatin me-



**9. kép** Zselatinoldat a fűthető mágneses keverőberendezésen

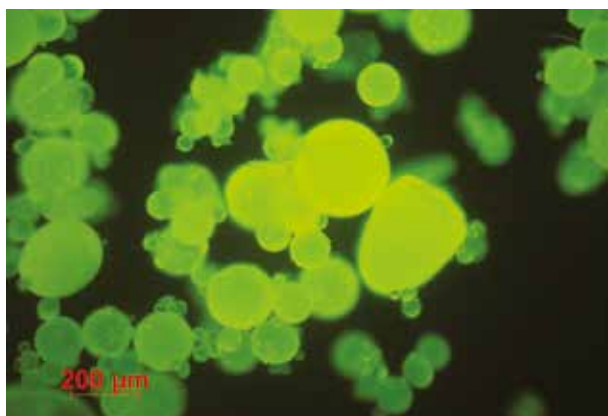


legen tartására szolgáló vízfürdőbe, ami az egész heti kutatást hátráltatta volna, de szerencsére témavezetőink résen voltak, és nem történt baj (9. kép).

Az így keletkezett kapszulák rugalmasak voltak (10. kép). Ezután szobahőmérsékletre hűtve abszolút etanollal hígítottuk az elegyet, egyrészt azért, hogy eltávolítsuk az olajat, másrészt azért, hogy a maradék vizet kioldjuk a zselatinkapszulákból (11. kép). Többszörös etanolos mosás után szűrőn, vákuum segítségével szárítottuk.

A termékeket három részre osztottuk, az egyik részletet nem módosítottuk, a másik két részletet

körben kellene dolgoznom, amelyről csak jövőre fogok tanulni. Végül mégis úgy gondoltam, jobb megragadni a lehetőséget most, hátha jövőre is elmehetek egy táborba. Már az első napon, az ismerkedés során kiderült, hogy jól döntöttem. Kivételesen mindenki barátságos és közvetlen volt, mindezt csak segítették az interaktív feladatok. A témavezetőim pedig bármit elmagyaráztak, amit nem értettem, ha kellett, többször is (Nem kellett. – A Témavezetők). A legnagyobb haszna a tábornak számomra az volt, hogy lehetőségem nyílt már 16 évesen megtapasztalni, hogy milyen lenne dolgozni például rákkutatóként. Így elég



10. kép Zselatinkapszulák fluoreszcens mikroszkópos képe



11. kép A száraz zselatinkapszulák

etanolban újra felfuszpendáltuk, az egyiket kis mennyiségű, míg a másikat nagyobb mennyiségű glutáraldehiddel reagáltattuk 10 percen keresztül. Ezután etanollal mostuk, majd szárítottuk az így nyert kapszulákat. A térhálósítás sikeres volt, viszont nem elegendő a hatóanyag szervezetben történő szabályozott leadásához. Témavezetőink szerint a rövid határidőhöz képest még így is jó eredményeket értünk el.

## Tapasztalataink

Dóri: A hét folyamán a hordozók előállításához szükséges fizikai és kémiai változtatások, reakciók végrehajtása mellett lehetőségünk volt olyan eszközöket használni, melyek egyáltalán nem elérhetőek a nagyközönség – de főleg nem a középiskolai tanulók – számára.

Gábor: Miután bejutottam a táborba, sokat gondolkodtam azon, hogy idén érdemes-e elmenni vagy inkább jövőre. Tizedikesként sok hátrányom lenne egy felsőbbével szemben, ha olyan téma-

korán láthattam mindazt, amit én is csinálnék a jövőben, ha továbbra is ebbe az irányba orientálnék. Amennyiben pedig nem tetszett volna, még mindig van időm mást is kipróbálni. Rám azonban a tábor inkább ösztönzőleg hatott, és csak erősítette az eddigi elképzeléseimet a továbbtanulásom szempontjából.

## Köszönetnyilvánítás

Témavezetőinknek, Nagyné Naszályi Líviának és Szabó Tamásnak, valamint az ő kollégáiknak (Szigyártó Imola /UV-VIS spektroszkópia/, Drotár Eszter /SEM, TEM/, Mihály Judith /IR/, Monostori Katalin/fluorimetria/, Tolnai Gyula /DLS, zéta/) köszönünk mindent, amit értünk tettek az elmennyekkel teli hét alatt. Néha még miután mi elmentünk, maradtak, és ellenőrizték az aznapi munkánk eredményét, vagy éppen behozták a lemaradást, hogy a téma minden részére maradjon időnk a hét végéig. Ennél jobb kutatótábor középiskolás nem kívánhatott volna magának!

# Hogyan épül fel a sejtmembrán?

Egyszerű modellek előállítása és vizsgálata



**Czucz Tamás**

Tóth Árpád Gimnázium, Debrecen

**Gajda Gergely**

Bolyai Tehetségondozó Gimnázium és Kollégium, Zenta, Szerbia

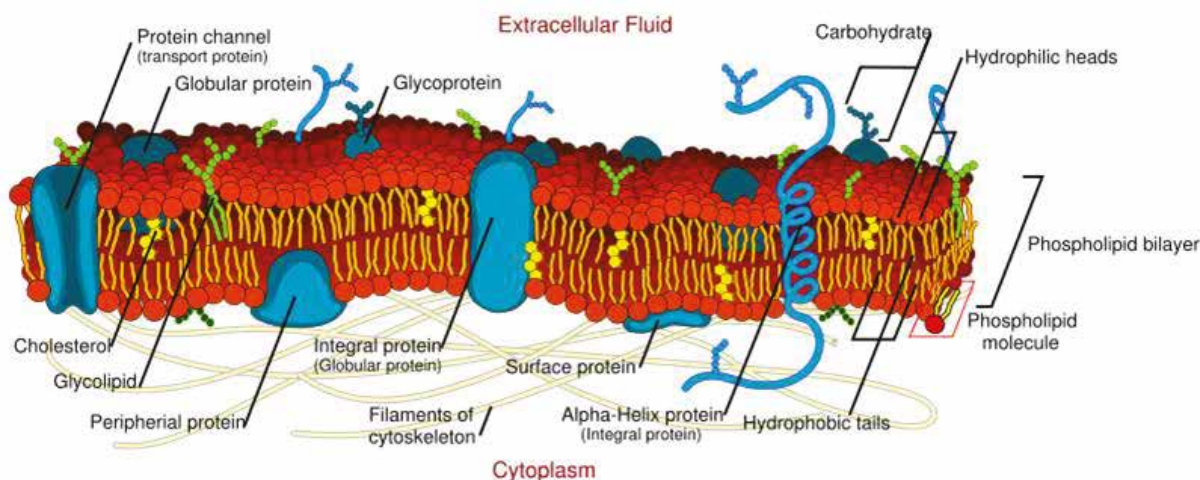
## Célkitűzések

A táborban eltöltött egy hét alatt célunk a sejtmembrán, mint biológiai szempontból jelentős határfelület modellezése volt. Minél egyszerűbb modellek előállítására törekedve úgy döntöttünk, hogy háromdimenziós, gömbstruktúrájú liposzómát, illetve kétdimenziós lipid monoréteget is fogunk vizsgálni. Elsősorban e két modell előállítását és különböző spektroszkópiai módszerekkel való vizsgálatukat tűztük ki célul. Az elvégzett kísérletek segítségével sokkal behatóbban megismerhetjük a sejtmembrán fizikai és optikai tulajdonságait. Reményeink szerint a megszerzett ismereteket a gyógyszeripar is hasznosíthatná, főként olyan új gyógyszerek fizikai tulajdonságainak felmérésénél, melyeknek a hatóanyagot célzottan kell a szervezetbe juttatniuk, ami megoldható például az általunk vizsgáltakhoz hasonló liposzómákkal.

## A sejtmembránról és alkotóiról

A sejtmembrán határfelület a sejt és annak külső környezete, az ún. extracelluláris tér között. Feladata az információ és a különböző anyagok szelekciója. Elsősorban foszfolipidekből épül fel, amelyek hidofil fejükkel a membrán két falát képezve, hidrofób lábukkal pedig egymás felé fordulva kettős réteget képeznek. Az 1. ábrán megfigyelhető, hogy a foszfolipid kettősréteg mellett a sejtmembránban megtalálhatóak különféle fehérjék, szénhidrátok és átvivő csatornák is. Az általunk készített modellekből egyszerűsége törekedve kihagytuk ezeket az alkotókat, mindössze foszfolipid struktúrákat hoztunk létre.

A foszfolipidek a lipidek csoportjába tartozó vegyületek, elsődleges szerepük a sejtmembrán felépítése. A zsírok közé sorolható foszfolipidek glicerinvázas vegyületek, melyekben a glicerin három



1 ábra A sejtmembrán vázlatos szerkezete

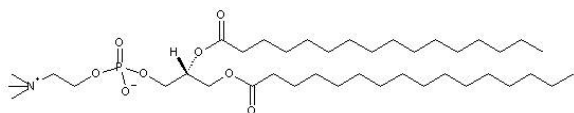


hidroxilcsoportja közül egyet foszforsav, kettőt pedig zsírsav észteresít.

A modellek elkészítése során felhasznált foszfolipidek: a DPPC (dipalmitoil-foszfatidilkolin, 2. ábra) és a DSPC (disztearoil-foszfatidilkolin). A két molekula annyiban különbözik egymástól, hogy lábaikat a DPPC esetében palmitinsav ( $C_{16}H_{32}O_2$ ), a DSPC esetében pedig sztearinsav ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) alkotja.

## Liposzóma-preparáció

A liposzómák gömbszerű képződmények, amelyek magához a sejtmembránhoz hasonlóan foszfolipid, ez esetben DPPC kettősrétegből épülnek fel. A DPPC molekulák rendelkeznek egy poláris ikerionos fejrészsel, illetve két apoláris szénlánccal, ún. lábbal. Vizes közegbe kerülve ezek a molekulák úgy helyezkednek el egymás közelében, hogy hidrofíl fejük kerüljön kifelé, a vízmolekulák



2 ábra 1,2-Dipalmitoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholine (DPPC)

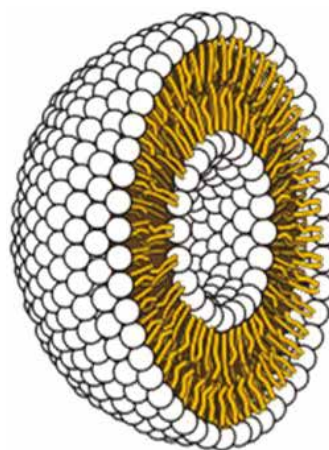
irányába. A második réteg az elsővel ellentétes irányba néz, fejjel a kialakuló liposzóma közepe felé (3. ábra). Liposzómák kialakításához tehát csak vízben kellett „feloldanunk” egy kis DPPC-t (nem valódi oldat keletkezik, hiszen a liposzómák tulajdonképpen kolloid méretű részecskék). Voltak azonban különböző elvárásaink a kolloid fizikai tulajdonságait illetően. Ahhoz, hogy megfelelően tudjuk majd vizsgálni, szükségesnek láttuk bizonyos részecskeméret elérését, illetve a liposzómák egyenletes eloszlását a vízben, mivel a liposzóma tartalmú gyógyszerekkel szemben is ezeket az alapvető elvárásokat támasztanánk.

Ehhez egy háromlépéses sémát alkalmaztunk: A kolloidot hőtornának vetjük alá, homogenizálás céljából. Folyékony nitrogénnel való lehűtés után a kolloidot 60 °C hőmérsékletű vízbe mártjuk, majd vortex segítségével alaposan felrázzuk. Ezt többször megismételjük.

Ultrahangos kezeléssel nagy energiát közlünk a kolloiddal 10 percen keresztül.

A kolloidot extrudáljuk, azaz nagy nyomás alatt (10 bar) 100 nm-es szűrőn vezetjük át, hogy biztosítsuk a megfelelő részecskeméretet.

Minden lépést követően elkülönítettük egy kis részt a mintából, további vizsgálat céljából.

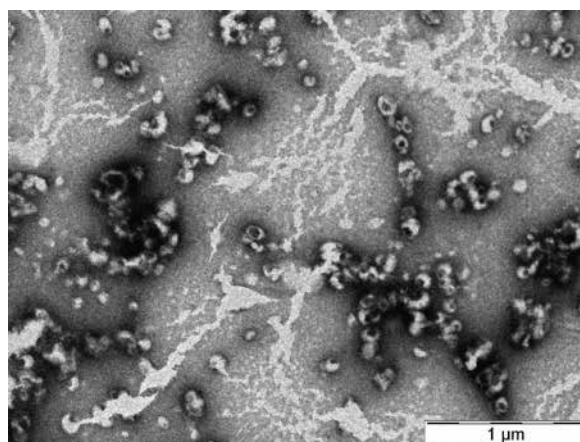


3 ábra Liposzóma félmetsete

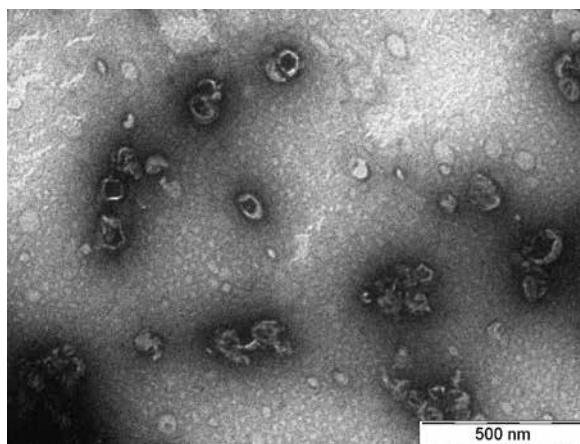
## Siker? Siker!

A preparáció után még meg kellett bizonyosodnunk az eredményről. Ehhez két eszközt is bevetettünk, a TEM-et és a DLS-t.

Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM = *Transmission Electron Microscope*) segítségével végre a saját szemünkkel is láthattuk a liposzómákat,



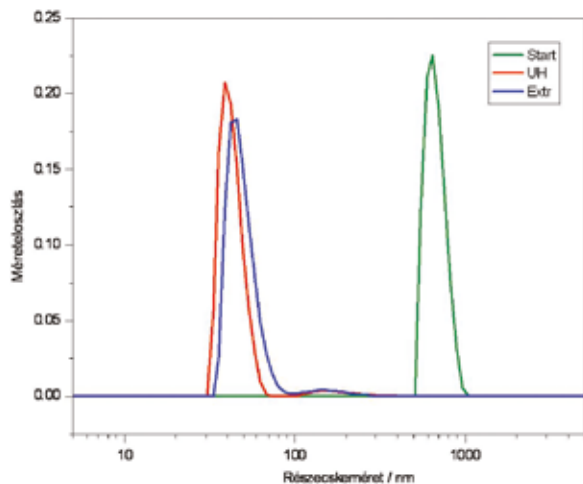
4 ábra TEM felvétel a liposzómákról 1 μm nagyításban



5 ábra TEM felvétel a liposzómákról 0,5 μm nagyításban

illetve valós méretükről és eloszlásukról is meggyőződhetünk (4. és 5. ábrák).

Dinamikus fényszórás (DLS = *Dynamic Light Scattering*) alkalmazásával ezúttal grafikonon figyelhetjük meg a minta részecskéinek méreteloszlását (6. ábra). A mérést lefuttattuk az ultrahangozás utáni (UH), az extrudálás utáni (Extr) és a kezdeti (Start) mintáinkon is, hogy felmérhessük a köztük lévő



6. ábra A DLS vizsgálat eredménye

különbségeket. Részecskeméret szempontjából az UH és az Extr remekül teljesítettek, míg a Start minta mögöttük szó szerint nagyságrendekkel maradt le (a grafikon *részecskeméret* tengelyét az átláthatóság kedvéért logaritmikus skálával oldottuk meg).

A fentiekből levonhatjuk a következtetést, hogy a háromlépéses séma alkalmazása hatékony módszer a liposzóma-kolloid részecskéi méretének a csökkentésére.

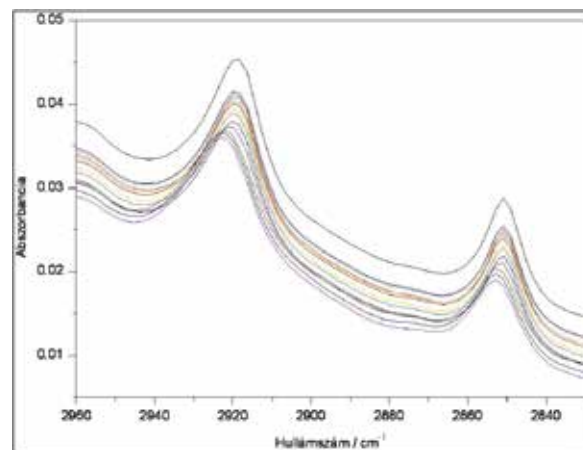
### Liposzómák vizsgálata ATR-IR spektrometriával

Az ATR-IR (*Attenuated Total Internal Reflection IR Spectrometry* – csillapított teljes belső visszaverődéses infravörös spektrometria) vizsgálat során a mintát infravörös fénysugárral világítjuk meg. A minta elnyeli az IR sugár egy részét, a mintán áthaladt sugár a detektor részbe kerül, ahol a számítógép feldolgozza az adatokat, majd speciális grafikonba, ún. színeképbe (spektrum) foglalja őket, ahol a minta egyes összetevőinek egyes csúcsok felelnek meg, belőlük következtethetünk az összetevők anyagi tulajdonságaira (minden anyag egy specifikus, csak rá jellemző színeképpel rendelkezik).

A molekulák által elnyelt IR sugárzás gerjeszti a molekularezgéseket, vagyis megnöveli az atomok

adott molekulán belüli rezgőmozgásának amplitúdóját (az atomok folyamatos rezgőmozgásuk közben jobban ki fognak térni alaphelyzetükből). Az elnyelt IR sugárzás azokat a molekularezgéseket gerjeszti, amelyeknek saját frekvenciája megegyezik a sugárzás frekvenciájával, ebben a frekvenciatartományban rajzolódik csúcs a színeképre. Különböző molekularezgéseknek a spektrumon különböző csúcsok felelnek meg, más-más frekvenciatartományban. Spektrometriás méréseknél gyakran használunk frekvencia helyett hullámszámot (hullámhossz<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>]), ami a frekvenciával egyenesen arányos.

A liposzómák színeképében az oldószerén kívül két csúcsot láttunk: az első (~2920 cm<sup>-1</sup>) a foszfolipid molekulákon belül az antiszimmetrikus, a másik (~2850 cm<sup>-1</sup>) a szimmetrikus nyújtórezgést végző metilén csoportoknak (-CH<sub>2</sub>-) felel meg (7. ábra). A molekularezgés típusától jelentősen kisebb mértékben ugyan, de a rezgési frekvenciát az adott molekularegész konformációja is befolyásolhatja, azaz egy ferde konformációjú molekularegészre kissé más frekvencia jellemző, mint egy, az előzővel megegyező, de nyújtott konformációjú részre. Ezt kihasználva egy csúcs kismértékű eltolódásából következtetni tudunk a konformációváltozásra. A grafikonon a legfelső görbe 35 °C hőmérsékletű mintának felel meg, lefelé haladva növeltük a hőmérsékletet egészen 45 °C-ig. Megfigyelhetők,



7. ábra Az ATR-IR vizsgálat eredménye

hogy nagyjából 41 °C-nál a görbék balra tolódnak el, azaz a minta által elnyelt fénynek megnő a hullámszáma. Ennek magyarázata, hogy ekkora hőmérsékleten a DPPC-molekulákban megváltozik az alkiláncok konformációja, a ferde állású kötések kerülnek többségbe a nyújtott állásúakhoz viszonyítva (8. ábra), így a lábak szétzilálódnak, aminek következtében a liposzóma kettős rétege

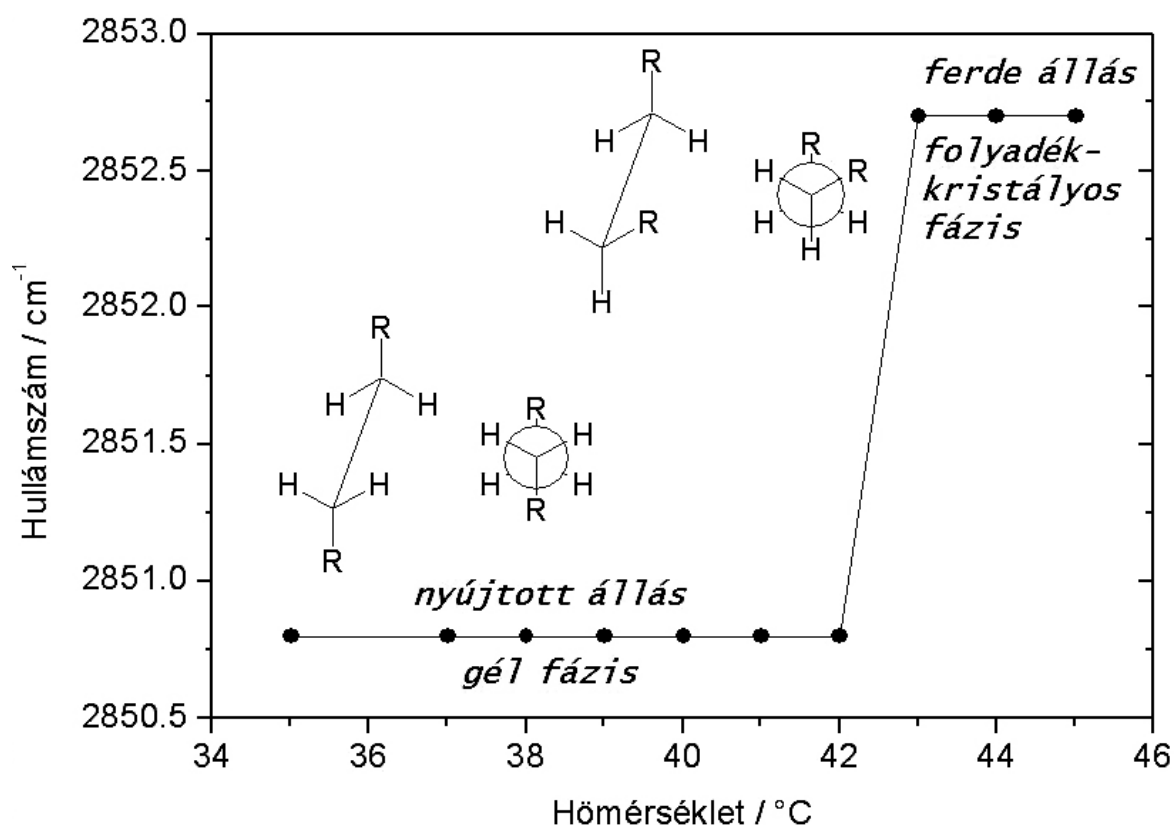


is rendezetlenné válik. A liposzómák adott hőmérsékleten adott rendezettségi szinttel rendelkeznek. Ezek az ún. fázisok sorrendben a kristályos, gél, hullámos gél, illetve a legkisebb mértékű rendezettséget mutató folyadékkristályos állapot.

A mintát újra lehűtve azt tapasztaltuk, hogy az alkilánkok ismét visszaállnak eredeti konformációjukba, azaz a folyamat reverzibilis.

A 3D modell fizikai tulajdonságainak vizsgálata után tehát elmondhatjuk, hogy ha készül liposzó-

vízfelszín alatt, apoláris lábuk a levegőn helyezkedett el, tulajdonképpen egy, a gázokéhoz hasonló, csak éppen kétdimenziós Brown-mozgást végeztek, mivel erre megvolt a helyük. A helybőség következtében a hosszú szénláncú lábuk nem egy egyenes láncú konformációt ad, hanem egy vagy több helyen megtörhet. A gátakat meghatározott mértékben összetolva a molekulák szorosan egymás mellé kerülnek, már nincs helyük a gázokéhoz hasonló mozgást végezniük, egy inkább folyadék-



8. ábra Átmenet gélből folyadékkristályos fázisba a szénlánc konformációjának hőmérsékletfüggő megváltozása miatt

mákat tartalmazó gyógyszer, akkor az nem fogja bírni a magas hőmérsékletet, hiszen a liposzómák bizonyos hőmérsékleten rendezetlenné válnak.

### Lipid monoréteg előállítás Langmuir filmméreleggel

Korábban említésre került, hogy nem csak gömb alakú liposzómákat, hanem lipid monoréteget is készítettünk. Ezt Langmuir filmméreleggel valósítottuk meg, ami tulajdonképpen egy kád két gáttal, amelyek összetolhatóak és széthúzhatóak (9. ábra).

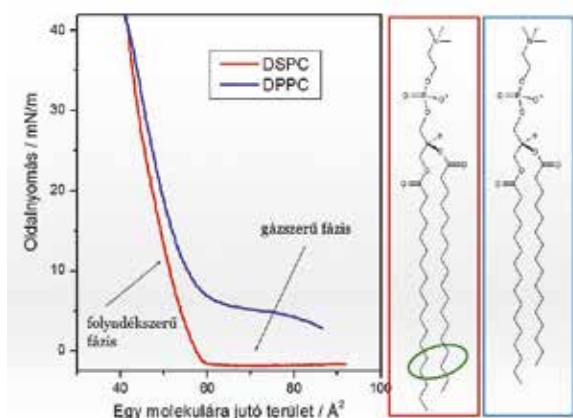
Először 10  $\mu$ l 1 mg/ml koncentrációjú DSPC oldatot cseppentettünk a Langmuir filmmérelegben lévő víz felszínére. A molekulák poláris feje a

szerű fázis alakul ki, majd létrejön a szoros illeszkedésű monoréteg.

A vizsgálatot DPPC-vel is megismételtük. Az összenyomás közben folyamatosan mértük az oldalnyomást, majd az értékeket grafikonon ábrázoltuk



9. ábra Langmuir filmméreleg



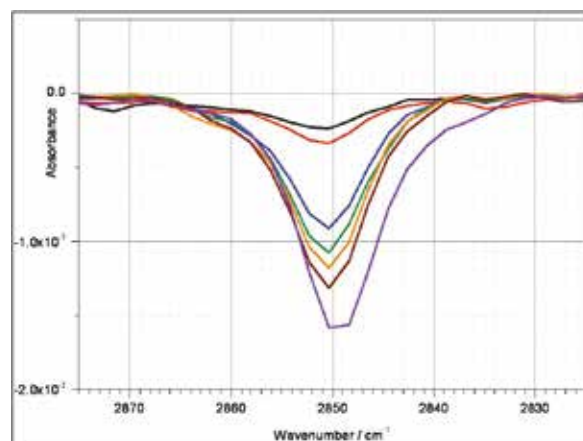
10. ábra Az oldalnyomás változása a gátak összenyomásával DPPC és DSPC esetében

(10. ábra). A DSPC esetében a folyadékszerű fázis egyenletes, a DPPC-nél viszont van a grafikonban egy hullám, ez annak köszönhető, hogy a DPPC eltérő módon áll össze monoréteggé. Két némileg eltérő tulajdonságú folyadékszerű fázis is kialakul, egy rendezetlenebb és egy rendezettebb. Míg gázszerű fázis van jelen, a molekulák alig vannak kölcsönhatással egymásra, így az oldalnyomás nagyon alacsony. Ahogy egyre közelebb kerülnek egymáshoz, a vízfelszínen rendezetlenül elhelyezkedő molekulák között rendezett csoportok, ún. szigetek alakulnak ki, az oldalnyomás nagymértékben elkezd növekedni. Ez a DPPC első folyadékszerű fázisa. A második fázishoz közeledve az arány lassan, egyenletesen megfordul, a sok sziget szinte már monoréteggé áll össze, de megtalálhatóak benne kisebb-nagyobb foltok, ahol a molekulák még rendezetlenül helyezkednek el. A két folyadékszerű fázis összenyomhatósága szinte megegyezik, a rendeződés alatt csak kis mértékben növekszik az oldalnyomás, ezért jön létre a grafikonon a már említett hullám.

A két molekula monoréteggé alakulása közti eltérés a két anyag között a hosszú szénláncokban (a molekulák „lábain”) lévő két-két metilencsoporttal magyarázható (a DSPC-ben ennyivel több van).

## RA-IR vizsgálat

A monoréteg vizsgálata a RA-IR (*Reflection Adsorption InfraRed*) spektrométerrel történt. Ennek a működési elve hasonló a korábbi ATR-IR spektrometriához. A gép mintaterébe egy speciálisan erre a célra tervezett miniatűr Langmuir filmmérleget helyeztünk, amelynek felszínére DSPC oldatot cseppentettünk fel. Folyamatosan nyomtuk össze a gátakat, csökkentve ezzel az egy



11. ábra A RA-IR vizsgálat eredménye

molekulára jutó területet (11. ábra: Å<sup>2</sup>/molekula a grafikonon lefelé csökken). A ferde konformációjú szénlánc, amely a gázszerű fázisban van jelen, metilén csoportjainak rezgési frekvenciája kicsit nagyobb, mint a folyadékszerűben jelen lévő nyújtott konformációjú szénláncoké. Ezzel igazoltuk, hogy az összenyomást követően a molekulák tényleg szorosan egymás mellett helyezkednek el, azaz sikerült összefüggő monoréteget kapnunk.

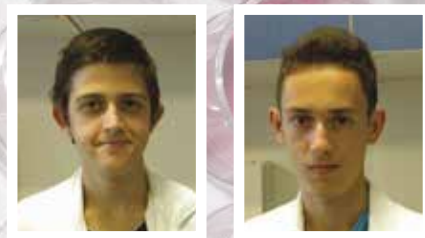
## Összefoglalás

Munkánk során egyszerű sejtmembrán-modellek előállítására törekedtünk. Elsőként liposzómákat vizsgáltunk ATR-IR spektrometriával olyan körülmények között, amilyeneknek egy esetleges gyógyszerben lennének kitéve. Megtudtuk, hogy túlságosan magas hőmérsékleten a liposzómák szétesnek, mivel a molekulákban megváltozik az alkilcsoportok konformációja. Ezután Langmuir filmmérleg segítségével foszfolipid monoréteget állítottunk elő DSPC-ből, majd DPPC-ből is. Ezt RA-IR spektrometriával vizsgáltuk, hogy megbizonyosodjunk a művelet sikeréről. A 2D és a 3D modellnek is sok fontos fizikai tulajdonságát megismertük, ahogyan az célunk is volt.

## Köszönetnyilvánítás

A megszerzett tudásért, valamint a mérhetetlen segítségért köszönettel tartozunk témavezetőinknek, Keszthelyi Tamásnak és Szigyártó Imolának, akik mindenben segítségünkre voltak, továbbá az MTA és a tábor minden egyes dolgozójának, akik lehetővé tették, hogy részt vegyünk ebben a kivételes programban.

# Nanomolekulák hatása a májra



**Kompolti János Ádám**

Corvin Mátyás Gimnázium és Szakközépiskola, Budapest

**Zichó Krisztián**

Piarista Gimnázium, Budapest

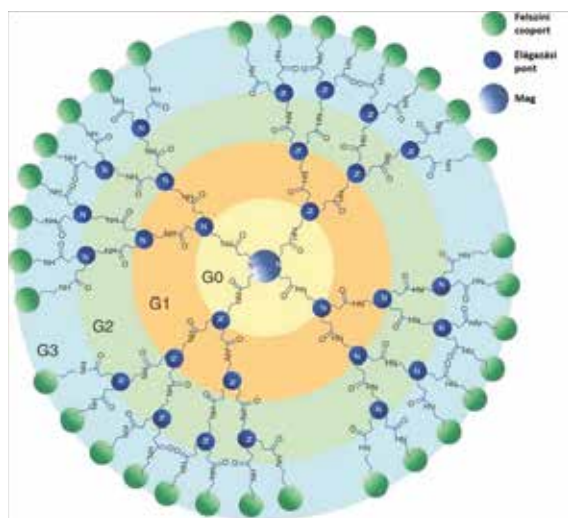
## 1. Bevezető

A nanotechnológia egyre több területen jelenik meg napjainkban. Ilyen például az orvostudomány is, ahol egyre inkább alkalmaznak nanomolekulákat, így fontos kérdéssé válik, hogy ezek az anyagok hogyan hatnak szervezetünkre, különös tekintettel testünk méregtelenítő szervére, a májra. A gyógyszergyártásban a dendrimereket már egyre többet alkalmazzák, így ezen nanomolekula hepatocitákra való hatását vizsgáltuk.

Kitüntetett szerepük van a poli-amidoamin (PAMAM) dendrimereknek (1. ábra), melyeket

létrejövő rétegből, más néven perifériából állnak. A külső végcsoportok a molekula viselkedése szempontjából meghatározóak, mivel ezek határozzák meg a dendrimer töltését. Kísérleteinkben az alábbi három dendrimert vizsgáltunk:

- egy 4,5 (5. rétegből visszahasított) rétegből álló karboxilát perifériával (G4,5-COONa) rendelkező polianionos PAMAM dendrimer;
- egy 5 rétegből álló amino csoportos (G5-NH<sub>2</sub>) polikationos PAMAM dendrimer;
- egy 5 rétegből álló dendrimer, melynek felszíni amino csoportjaira polietilén-glikol (PEG) molekulákat kapcsolnak (G5-NH<sub>2</sub>-PEG).



1. ábra A PAMAM dendrimerek vázlatos molekulastruktúrája

intenzíven kutatnak, mint ígéretes gyógyszerhordozó molekulákat. Ezek elágazó szerkezetű, több rétegből felépülő molekulák, melyek egy központi magból (etilén-amid molekula), dendrimerenként változó számú molekulagenerációból (amidoamin monomer rétegek), és egy felszíni csoportokból

## 2. Célkitűzéseink

A kísérleteink során arra kerestük a választ, hogy milyen változásokat figyelhetünk meg különböző dendrimerekkel kezelt májsejtkultúrák enzimaktivitásában, életképességében és epekapilláris képzésében. Utóbbi jelentősége, hogy a májsejtek a feleslegessé vált anyagokat az epekapillárisokba ürítik, így képet kaphatunk a májsejtek méregtelenítő képességéről.

## 3. A kísérlet menete

A vizsgálatokhoz egy kifejllett patkány májsejtjeit használtuk. Műtét során felnyitottuk az állat hasfalát, majd két kanül bevezetésével átmostuk az állat máját három lépésben. Először egy kelátor tartalmú oldattal felbontottuk a májsejtek közötti szoros kapcsolatokat, amelyek épsége a kalcium ionoktól függ. A következő lépésben kimostuk a kelátor vegyületet a sejtekből, végül egy kollagenázzal és kalciummal kiegészített oldattal addig emésztettük a kötőszövetes állományt, amíg a máj sejtjeire esett szét, de tokja még nem sérült. Ezután az





2. ábra A rezorufinszintézis egyenlete

emésztett máját kimetszettük, a sejteket szuszpendáltuk, majd gradiens centrifugálással elválasztottuk a hepatocitákat a májat alkotó egyéb sejtektől. Ezt követően sejtenyészítő lemezekon úgynevezett szendvics kultúrát hoztunk létre a májsejtekből. Ebben a konfigurációban a májsejteket kollagén-nel borított lemezekre ültetjük, majd másnap egy „matrigel” nevű anyaggal fedjük be. Így olyan környezetet teremtünk a sejteknek, amely hasonló az élő szervezetben megszokott körülményekhez. Ezáltal a májsejtek képesek az egyik legfontosabb

funkciójuk ellátására, az epekapillárisok képzésre.

### 3.1. Pentoxi-rezorufin-O-dealkiláz teszt (PROD teszt)

A teszt a hepatocitákban levő citokróm P450 enzimcsaládba tartozó CYP2B2 enzimek aktivitását vizsgálja, melyek a szervezetünkbe kerülő kis molekulájú gyógyszerhatóanyagok lebontásáért felelősek. Az enzim a 7-pentoxi-rezorufint fluoreszcensen aktív rezorufinná alakítja, így a sejt kultúrákban keletkező rezorufin koncentrációjának méréséből következtethetünk az enzimek aktivitására (2. ábra).

### 3.2. MTT (Életképesség teszt)

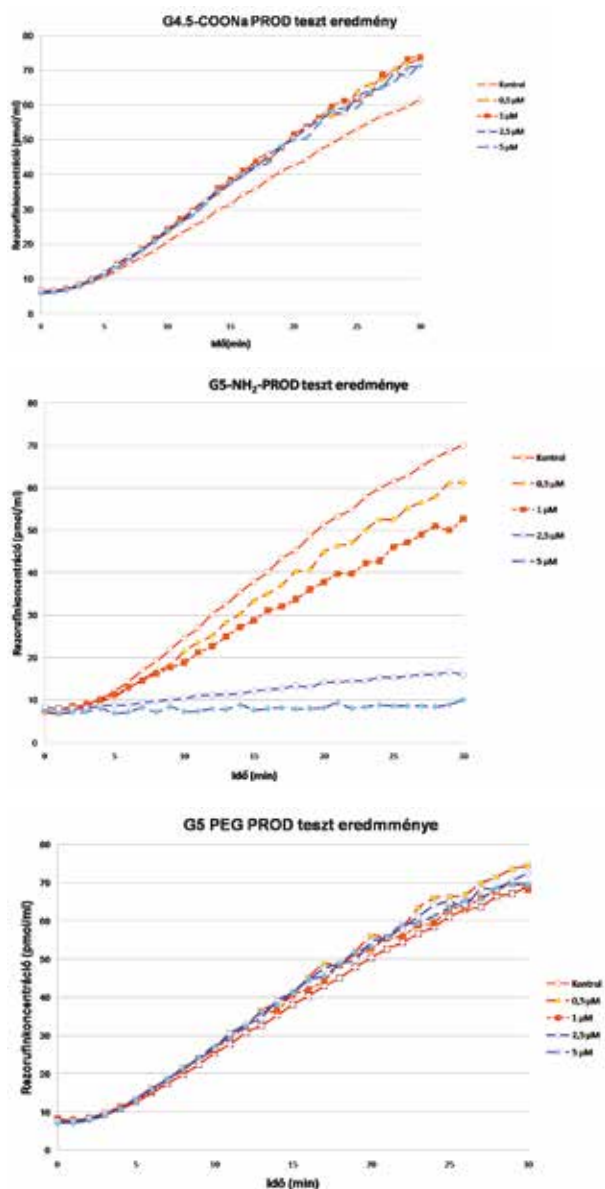
A sejtek életképességét egy MTT tartalmú oldat segítségével vizsgáltuk. Az MTT a sárga színű 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil-tetrazólium-bromid nevű anyag rövidítése, mely az élő sejtekben lila színű formazán kristályokká alakul. Az életképtelen sejtek nem képesek a formazán képzésére. A képződő formazán mennyiségét spektrofotométer segítségével detektáljuk.

### 3.3. Konfokális mikroszkópia

Konfokális mikroszkóp segítségével vizsgáltuk a sejtek epekapilláris képzését. A májsejteket a diklór-fluorescein-diacetát nevű anyaggal kezeltük 20 percen keresztül. Ez a vegyület a sejt plazmában diklór-fluoresceinné alakul, amelyet a májsejt képes az epekapillárisokba szállítani. A fluoreszkáló festék mennyiségének változását 1 és 24 órás dendrimer kezelés után vizsgáltuk.

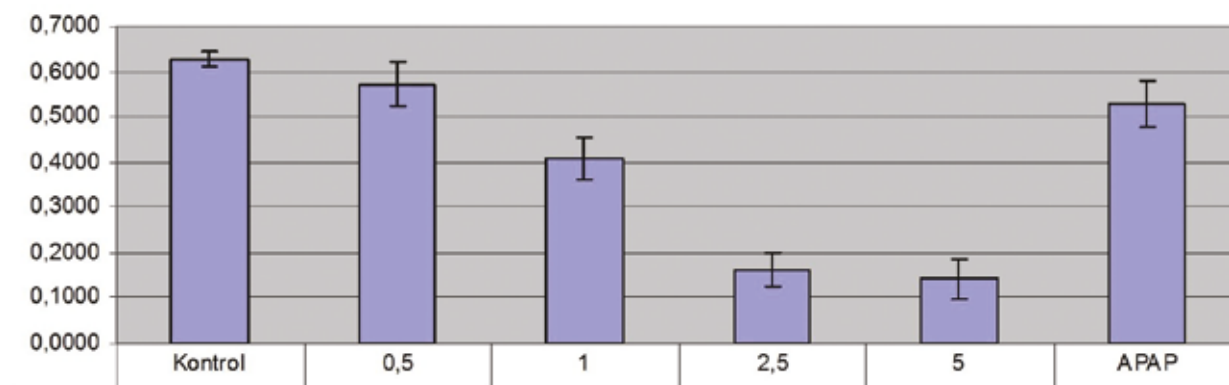
## 4. Eredmények

A PROD teszt során a G4,5-COONa és a G5-NH<sub>2</sub>-PEG dendrimereknél jelentős változást egyik koncentrációban sem tapasztaltunk, míg a G5-NH<sub>2</sub> dendrimerrel kezelt kultúra esetében a 2,5 μM-os és az 5 μM-os koncentrációban alkalmazva a sejtek enzimaktivitása jelentősen csökkent, ahogy azt a 3. ábra diagramjai mutatják. A kisebb koncentrációban 40-50 %-os csökkenést, a nagyobb koncentrációban közel 100 %-os csökkenést figyelhattunk meg az enzimaktivitásban a kontrolhoz



3. ábra A PROD tesztek eredményei





4. ábra Az MTT teszt eredménye a G5-NH<sub>2</sub> dendrimer kezelés után

képest. A G5-NH<sub>2</sub>-PEG molekula nagyobb, mint a másik két dendrimer a PEGilálás miatt. Ezért feltételezzük, hogy a G5-NH<sub>2</sub>-PEG dendrimer nem is juthatott be a májsejtekbe, így nem is gyakorolhatott hatást az enzimaktivásra.

A sejtek életképességének vizsgálatánál (MTT) azt tapasztaltuk, hogy csak a G5-NH<sub>2</sub> dendrimer mutatott toxikus hatást a májsejtekre 1; 2,5 és 5 μM-os koncentrációban (4. ábra). A másik két dendrimer a legnagyobb koncentrációban alkalmazva sem bizonyult toxikusnak.

A konfokális felvételek alapján látható, hogy 24 órás dendrimer kezelés hatására a G4,5-COONa és a G5-NH<sub>2</sub> dendrimer is indukálta az epekapillaris hálózat képződését, míg 1 órás dendrimer előkezelést alkalmazva csak a G5-NH<sub>2</sub> dendrimernél figyelhettük meg az előbb említett fokozott epekapillaris képződését. A G5-NH<sub>2</sub>-PEG dendrimer nem befolyásolta az epekapillarisok képződését (5. ábra).

A 6. ábrán összegeztük az elvégzett tesztek eredményeit.

## 5. Konklúzió

Eredményeink alapján látható, hogy a felszíni csoportok jelentősen befolyásolják a PAMAM dendrimerek hatását a hepatocitákra. A felszínén

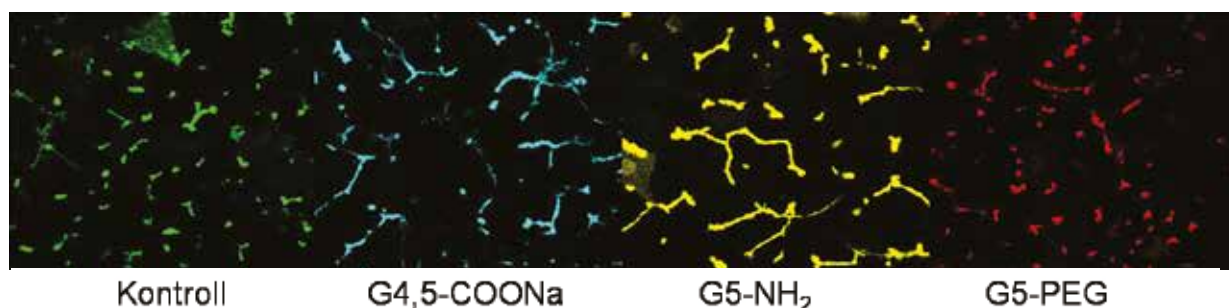
karboxilát csoportot hordozó dendrimer még a legnagyobb koncentrációban alkalmazva sem volt toxikus a sejtekre és nem befolyásolta a sejtek enzimaktivitását. Az amino csoport azonban rendkívül toxikusnak bizonyult, azonban a PEGilálás révén sikerült ezt a hatást megszüntetni.

## 6. Köszönetnyilvánítás

	<b>PROD</b> Az enzimaktivitást...	<b>MTT</b> A sejtekre való hatása	<b>Konfokális mikroszkópia</b> Az epekapillaris képződés
G4,5-COONa	Nem befolyásolta	Nem toxikus	Enyhe
G5-NH <sub>2</sub>	Rontotta	Toxikus	Erős
G5-PEG	Nem befolyásolta	Nem toxikus	Nincs

6. ábra A tesztek eredményei

Köszönettel tartozunk Veres Zsuzsának, Szabó Mónikának, Jemnitz Katalinnak és Bártai-Konczos Attilának a kutatáshoz és a cikk megírásához nyújtott segítségükért valamint Lendvayné Győrik Gabriellának az egyhetes kutatótábor megszervezéséért.



5. ábra A konfokális mikroszkóppal készült felvételek

# Gyógyászati célú kopolimerek



## Erőss Erika

Segítő Mária Római Katolikus Gimnázium, Csíkszereda, Hargita megye, Románia

## Szabó Diána Nikoletta

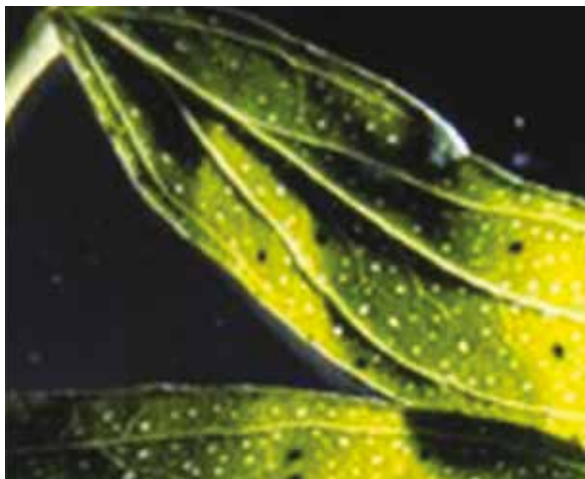
Fényi Gyula Jezsuita Gimnázium és Kollégium, Miskolc

### Bevezetés

A hazánkban is őshonos lyukaslevelű orbáncfű (1. ábra, latinul *Hypericum perforatum*) a népi gyógyászatból már régóta ismert sebgyógyító, depresszió ellenes, gyomorfekély és gyulladás csökkentő gyógyhatásai miatt. A növény népi gyógyászatbeli elterjedése két fő hatóanyagának, a hipericinnek és a hiperforinnak tulajdonítható. A hipericin (2. ábra) egy vörös színű antrakinon, míg a hiperforin egy floroglucinol származék. A növény sebgyógyító, gyulladásgátló hatása a hipericin hámosító és sejtnövesztő, valamint a hiperforin gyulladásgátló hatásának köszönhető.

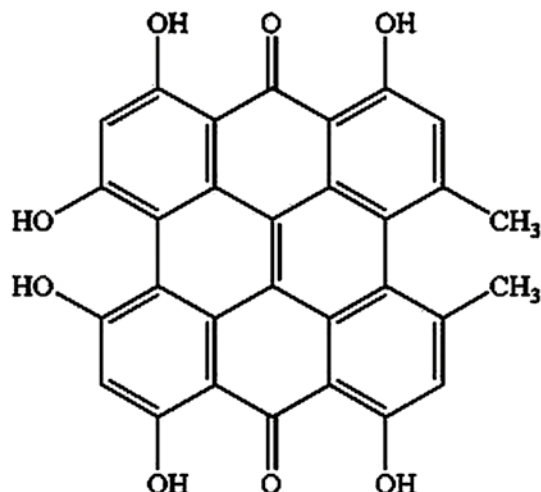
### Célkitűzés, áttekintés

A kutatótáborban egy gyógyászati célú, sebgyógyító tulajdonságú kopolimer előállítása volt a célunk orbáncfű kivonat és tejsav kopolimerizációja révén. A folyamat első lépése az extrakció, vagyis a növényből történő hatóanyag kivonás volt. Az extrakciót a hatóanyag dúsítása követte, majd



1. ábra *Hypericum perforatum*

ellenőrző vizsgálatok következtek, amelyekkel bizonyítani lehetett az extrakció sikerességét. Az utolsó lépés a kopolimerizációs lépés volt, ahol a tejsavból és az orbáncfű extraktumból vízkilépéssel kialakult a termék.



2. ábra A hipericin képlete

### Extrakció (hatóanyagkivonás)

A hatóanyagkivonás határfokának növelése történhet az extrahálószer és a kivonásra alkalmas növényi rész (szár, virág, levél) megfelelő megválasztásával, továbbá az időfaktor optimalizálásával. Az orbáncfűben a hatóanyagok elsősorban a virágokban és a levelekben dúsulnak fel, ezért ezekből készítettük az extraktumot. Extraháló szerként különböző növényi olajokat, alkoholt és desztillált vizet használtunk.

A szakirodalom szerint az orbáncfű hipericin tartalma extrahálható olajban, ezért dió, tökmag, mák és olíva olajával próbáltuk kivonni az orbáncfű hatóanyagát. Mivel a hipericinnek vörös a színe,



3. ábra Alkoholos fázis

a kioldás előrehaladását az olajos fázis színének változásával követhetjük volna nyomon. Kioldást sajnos nem tapasztaltunk, a növényi olajok színe még 5 munkanap után sem változott. Ennek több oka lehetett: Nem választottunk megfelelő hőmérsékletet (szobahőmérsékleten történtek a kísérletek), kevés volt az 5 nap a kioldásra, friss növény helyett szárított orbáncfűvet használtunk, esetleg mindezek együttesen.

A növényi olajok után alkohollal próbálkoztunk (3. ábra). Az alkoholban történő extrakció már a második napon hipericin jelenlétét mutatta (az extraktum színtelenből piros színűvé kezdett válni).

Az eredményes alkoholos extrakció után vizes fázisban kétféleképpen hajtottuk végre a kioldást: Az első módszer az úgynevezett „erőltetett főzés” (4a. ábra) volt, amelynek során a levél és virágdarabokból a hatóanyagot kifőztük és a szárazanyagot leszűrtük. Ezután a szűrlet továbbfőzésével dúsítottuk a hatóanyagot. A második



4a. ábra Erőltetett főzés



4b. ábra Vízgőzdesztilláció

módszer a vízgőz-desztilláció volt (4b. ábra), amelynek előnye, hogy kíméletesebb az erőltetett főzésnél, továbbá, hogy ilyenkor egyéb, estelelesen zavaró jellegű anyagok (például szaponinok) eltávoznak a vizes fázisból. A vízgőz-desztilláció után a hatóanyag dúsítása vákuumdesztillációval történt. A vizes fázisú kioldásoknál mindkét esetben vörös színűvé vált az oldat, szemmel is nyomon követhető volt, hogy az extrakció végbement.

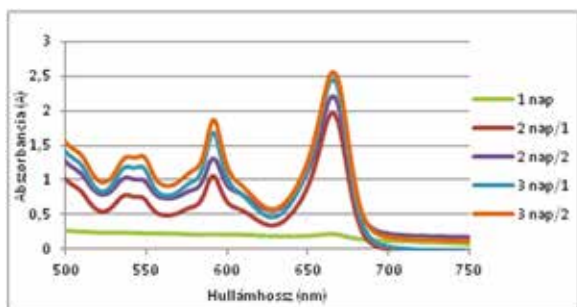
### Ellenőrző vizsgálatok

Az extrakció végbemenetelének igazolására, vagyis a hipericin extraktumban való jelenlétének bizonyítására, valamint az extraktum jellemzésére olyan vizsgálatok szolgáltak, mint az ultraibolya-látható (UV-VIS) spektroszkópia, az infravörös (IR) spektroszkópia, a röntgen diffrakciós (XRD) módszer és az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES).

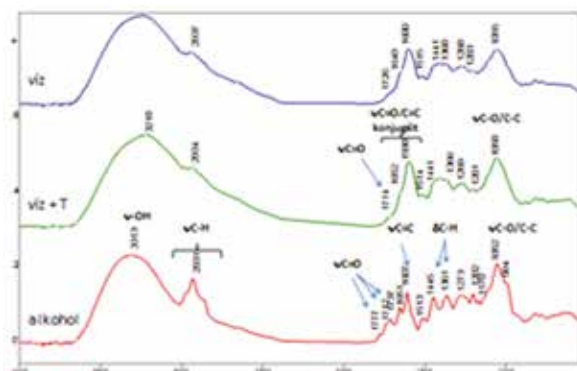
Az alkoholos extrakció során a kioldott hipericin koncentrációjának időbeli növekedését UV-VIS spektrofotometriával követtük nyomon (5. ábra). Az irodalomban fellelhető adatok szerint a hipericin 591 nm-en nyel el fényt. A spektrumainkon ezen a hullámhosszon valóban látható egy csúcs, amivel bizonyítottuk, hogy a hipericin kioldása sikeres volt. A spektrumokból azt is láthatjuk, hogy hosszabb idő alatt több hipericint sikerült kioldani az orbáncfűből, de valószínűleg a három nap nem volt elegendő arra, hogy a növényben lévő teljes hipericin mennyiségét kivonjuk. Elmondható tehát, hogy UV-VIS vizsgálattal bizonyítottuk, hogy sikerült a hipericint kivonni a növényből, továbbá, hogy ez a módszer az anyag mennyiségi jellemzésre is alkalmas.

Az IR-spektroszkópia a funkciós csoportok meghatározására szolgál. A hipericinben és a hiperforin-





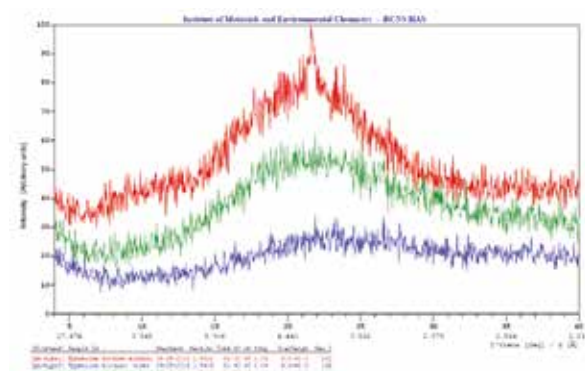
5. ábra UV-VIS spektrum



6. ábra IR-spektrumok

ban előforduló funkciós csoportoknak megfelelő jelek megtalálhatók

az alkohollal és a vízzel kioldott anyagok folyadék IR spektrumaiban is: a  $-CH_3$  vegyértékrezgések  $2931\text{ cm}^{-1}$ -nél, a di-keton és ketonsavok  $1712$ ,  $1737$  és  $1777\text{ cm}^{-1}$ -nél, a  $C=C$  rezgések  $1607\text{ cm}^{-1}$ -nél, az  $-OH$  csoportok pedig  $3313\text{ cm}^{-1}$  körüli jelentkeznek. Mindezek is azt bizonyították, hogy a kioldódás sikeres volt. A két vizes fázis és az alkoholos fázis IR-spektrumait összehasonlítva (6. ábra) azt találtuk, hogy alkoholos extrakció eredményesebb volt, azzal több hatóanyagot sikerült kioldani a növényből, mint a két vizes eljárással.



7. ábra XRD spektrumok

A dúsított alkoholos és vizes oldatokat teljesen bepároltuk, és az így kapott szilárd mintákon röntgen diffrakciós (XRD) méréseket végeztünk (7. ábra). Az XRD módszerrel kristályos anyagok kristályszerkezetét lehet azonosítani. A három módszerrel kapott szilárd anyagról készült spektrumok egyikén sem látszódnak karakterisztikus jelek, amiből megállapíthatjuk, hogy a mintáink nem kristályosak, hanem amorfak.

A negyedik vizsgálati módszerünkkel, az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriával (ICP- AES) azt szerettük volna meghatározni, tartalmaznak-e a mintáink emberi egészségre káros elemeket.

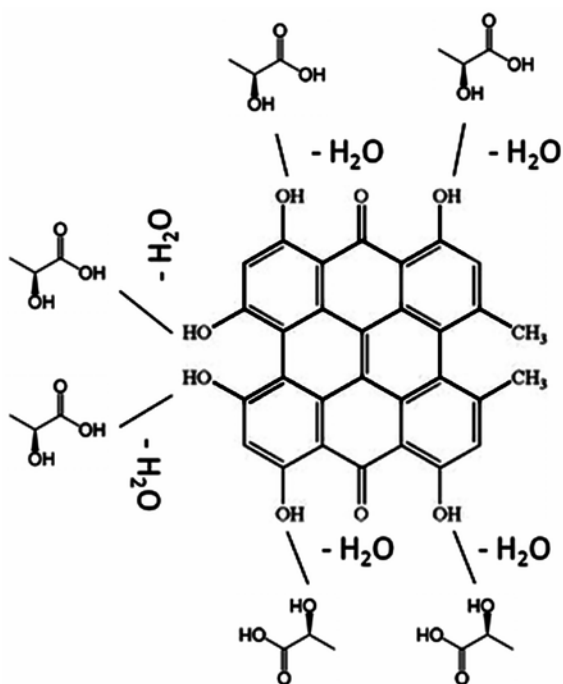
Először is savas főzéssel a mintáink szerves komponenseit elroncsoltuk, majd a visszamaradt fémionokat és azok mennyiségét ICP- AES-sel elemeztük.

Az elemanalízis eredményeit mutató táblázat (8. ábra) azokat az elemeket tartalmazza, melyek a módszerrel meghatározható koncentrációban jelen vannak a mintában.

A vizsgálat alapján elmondhatjuk, hogy az extraktum nem vagy kimutatási határ alatti koncentrá-

Elem	Vízgőz által nyert extraktum	Erőltetett desztillációval nyert extraktum	5 hetes alkoholos oldat	5 napos alkoholos oldat
Al <sup>396,152</sup>	95,25	84,91	57,26	29,13
Ca <sup>430,253</sup>	9244	8310	204	132
Cu <sup>327,754</sup>	54,62	53,88	63,38	35,47
Fe <sup>373,941</sup>	29,05	27,67	286,10	28,77
K <sup>769,896</sup>	19360	17867	31216	774,59
Li <sup>670,780</sup>	0,9644	0,8646	1,0916	0,944
Mg <sup>285,079</sup>	4161,90	3758,10	142,69	128,09
Na <sup>588,237</sup>	302,79	190,92	292,98	119,29
P <sup>185,939</sup>	6813	7558	165,2	218,70
S <sup>180,731</sup>	2179	1976	77,44	96,26
Sr <sup>421,552</sup>	25,47	23,02	0,653	0,55
Zn <sup>481,856</sup>	68,40	58,19	36,80	19,06

8. ábra Elemösszetétel



9. ábra A kopolimerizáció folyamata

cióban tartalmazott olyan toxikus elemeket, mint Pb, Hg, Cd, Sn, tehát az általunk készített extraktumok alkalmazhatóak a gyógyászatban.

## Kopolimerizáció

A kopolimerizáció az a folyamat, amelynek során két különböző vegyületből (monomerből) polimer jön létre. A mi esetünkben az egyik monomer a hipericin volt. A gyógyászati célú felhasználás miatt fontos, hogy a másik monomer a szervezetbe felszívódó, testazonos anyag legyen. Erre a célra a legmegfelelőbbnek az orvostudományban már alkalmazott királis molekulájú tejsavat találtuk. A tejsavat folyadékpótlásra szokták alkalmazni vérvesztésen, műtéten átesett, vagy égési sérülést

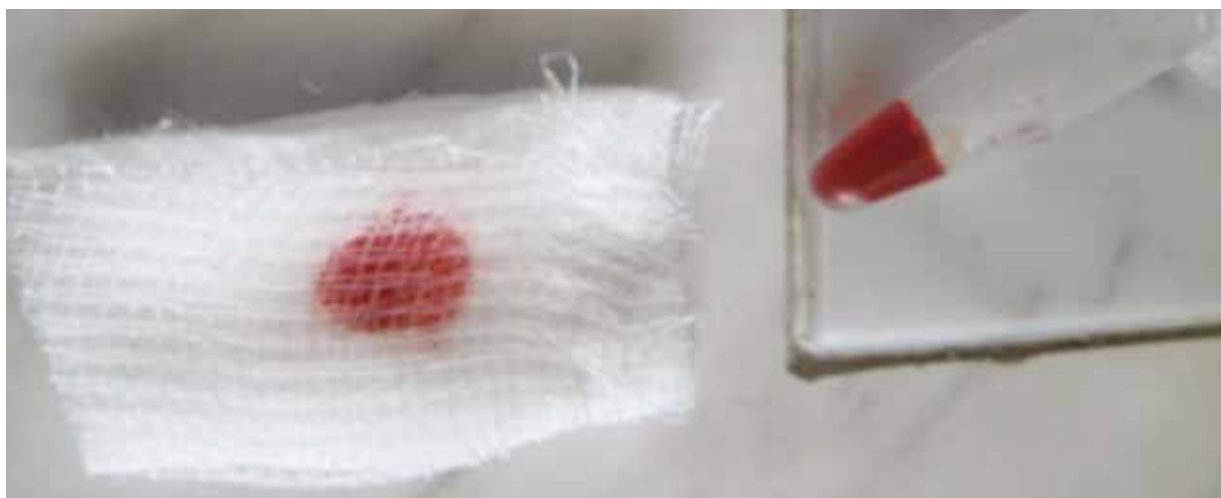
szenvedett betegek esetén. A politejsavat (a tejsav homopolimerét) orvosi varrószálként szintén alkalmazzák a gyógyászatban. A 9. ábra szemlélteti, hogy a hipericin és a tejsav kopolimerizációja hogyan történik vízkilépéssel. A kopolimer keletkezését bizonyítja, hogy a kopolimer IR-spektrumában az  $-OH$  csoportoknak megfelelő csúcsok már nincsenek jelen. A 10. ábrán látható, amikor az elkészült hipericin-tejsav kopolimert sebkitöltő szerre felvittük.

## Összegzés

Az ellenőrző vizsgálatok egyértelműen bizonyították, hogy sikeres volt a hipericin kivonása a növényből, továbbá hogy a kopolimerizáció is végbement. A kopolimer sebgyógyítóként való alkalmazásának egyik előnye, hogy a politejsav lassú felszívódásának köszönhetően a hatóanyag folyamatosan juttatható a szervezetbe. További előnye, hogy a kopolimer – az alkoholos kivonattal szemben – nyílt sebre is alkalmazható, amikor is a gyógyításkor a két alapanyag kombinált hatása érvényesül. A tejsav ipari felhasználása és az orbáncfű kedvező természetűsége gazdaságossá teheti a szer előállítását.

## Köszönetnyilvánítás

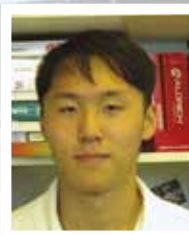
Szeretnénk kifejezni köszönetünket az MTA Természettudományi Kutatóközpontnak, hogy biztosították a kutatás feltételeit. Témavezetőnknek, Pávai Máriának és Kék Ildikónak köszönjük a sok segítséget és kedvességet, Lendvayné Győri Gabriellának, hogy megszervezte a kutatótábor, a táborban résztvevő összes kutatónak és diáknak pedig az együttműködését.



10. ábra Hipericin-tejsav bio-kopolimer sebkitöltő szeren

# To what extent is there a difference in metal content in fruit species?

Evaluating the nutritional values of *Prunus armeniaca* L., *Prunus cerasus* L. and *Prunus spinosa* L. based on their essential metal contents using ICP-OES.



**Liu, Yue Kun**

*American International School of Budapest*

**Repkényi Dorottya**

*ELTE Apáczai Csere János Gyakorlógimnázium és Kollégium, Budapest*

## Abstract

In the following research, the metal ion concentration of different kinds of fruits was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) which was later compared to standard nutritional values. The aim of this research was to determine the healthy, recommended amount of consumption of these fruits for a more balanced diet. The examined samples were freeze-dried apricots (Ananasnij, infected Kyoto, 4/60 hibrid, 7/1 hibrid), Fanal 3 sour cherry, D5/2 sloe and fresh Érdi bőtermő sour cherry. Element content was determined after nitric acid digestion, and results were evaluated. According to the measurement, a significant difference can be recognized in aspect of Ba, K, Mg, Mn, P, S, Sr between the different tribes of fruits. Apricots were found to be the richest sources of Al, Na and K. Ba, Mn, Sr and Zn were found in the highest concentration in sloe. Sour cherry samples were the best sources for Fe and P. Calcium and Mg concentration was almost the same in sour cherry and in sloe.

Ba, Ca, Fe, K, Mg, P, S and Sr concentrations were significantly variable in the four apricot species. Ananasnij and 4/60 hibrid were found to be the best element sources.

Fanal 3 sour cherry was by far richer than Érdi bőtermő in most cases of elements.

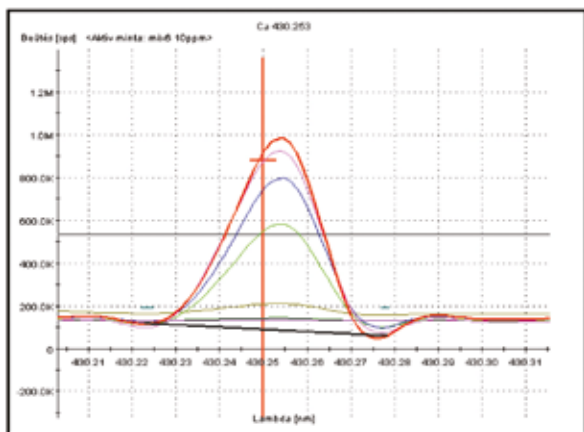
In conclusion, sloe is the healthiest fruit from the measured ones; however, it is a worthless, ordinary wild plant. It has no pleasant flavour; it is not consumed as a tasty fruit, but as a herb.

## INTRODUCTION

This summer, we were presented with an opportunity to spend a week in the Research Centre of Natural Sciences of HAS and to use the ICP-OES technique to detect macro and trace metals in fruit samples. These kinds of elements have a huge effect on human body. Some of them are essential, while others may be poisonous or neutral to the human system. However, we were exclusively concerned about essential trace metals in the research.

The human body requires several essential metals to function, for example iron, manganese, chromium, zinc and copper. However, these requirements are not always covered by many people due to their daily diet or digestion problems. In fact, the use of dietary supplements in the US has significantly risen. In a survey from 1988 until 1994, it was found that 28% of women over 60 years took calcium (Mann, 2013). While from 2003 until 2006, survey shows that this number has risen to 61%. Furthermore, CDC (Centres for Disease Control and Prevention) reports that over half of the adult population is taking one or more supplements a day. (Mann 2011). Leading a healthy way of life is getting more wide-spread, but the problem is that using these supplements does not always benefit one's health. Most of them were not tested in laboratories, so consuming them can be really harmful. According to a study on women over 55 years old, taking dietary supplements such as "magnesium, zinc, copper, iron, vitamin B6, folic acid and other multivitamins" not only had positive effect, but had caused





**Figure 1** Spectrum line of calcium standard solution (red line) and solutions of fruit samples. Intensity of light from fruit samples were compared to standard solutions to determine concentration.

a slightly higher risk of death (Gann, 2011). So the best and safest way to stay healthy is to consume vitamins and essential elements by natural foods: vegetables and fruits. Therefore, the purpose of this research was to measure the metal content of various species of fruits by ICP-OES. These fruits are all belong to the same family: the *Prunus*, however they look differently. We compared their element content, and find out, which is the best element source.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Fortunately, our work in the institute helped us improve our laboratory skills, such as measuring accurately very small amount of solid substances with analytical balance, and filling up a volumetric flask to the graduation mark.

Four different types of lyophilized (freeze-dried) apricot (*Prunus armeniaca* L.), a lyophilized and a fresh sour cherry sample (*Prunus cerasus* L.) and

a lyophilized sloe (*Prunus spinosa* L.) were measured. The lyophilized fruits were collected in the Botanical Garden of Corvinus University in Soroksár, 2012 and were lyophilized in the University. The fresh sour cherry was harvested in a small suburban garden in Budapest, 2013.

Three parallel samples of each fruit were scrutinized because of the standard deviation.

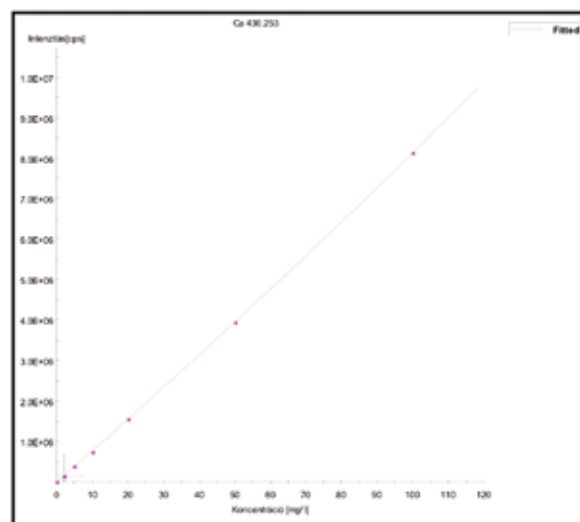
0.1 g of each sample was measured into a glass for the Velp Scientifica Thermoreactor, and they were boiled for 4-5 hours on 200 °C with 4 ml nitric acid (65%). After the nitrous gases were removed, 2 ml hydrogen-peroxide was added and an extra 15 minutes of boiling was done.

All the finished samples were put into 10 ml vials, and filled with distilled water until the line.

The mass of the samples is shown in Table 1.

### Method

Element content was measured by ICP-OES. The equipment used was a Spectro Genesis ICP-OES



**Figure 2** Calibration curve of calcium standard solutions. The straight line, and low dispersion of data points signifies that the instrument is precisely and accurately calibrated.

**Table 1:** Mass and type of samples

Code	Type	Mass of Sample 1 (g) ±0.0001	Mass of Sample 2 (g) ±0.0001	Mass of Sample 3 (g) ±0.0001
Apricot 1	Ananasnij	0.1012	0.1032	0.1042
Apricot 2	Infected Kyoto	0.1012	0.1003	0.0996
Apricot 3	Hibrid 4/60	0.1019	0.1008	0.1260
Apricot 4	Hibrid 7/1	0.0997	0.0996	0.0915
Sour Cherry	Fanal 3	0.1012	0.0882	0.0898
Sloe	D5/2	0.0977	0.0927	0.0923
Sour Cherry 2 <sup>1</sup>	Érdi bőtermő	0.8598	0.8710	0.8502

<sup>1</sup>Non-lyophilized, fresh fruit.

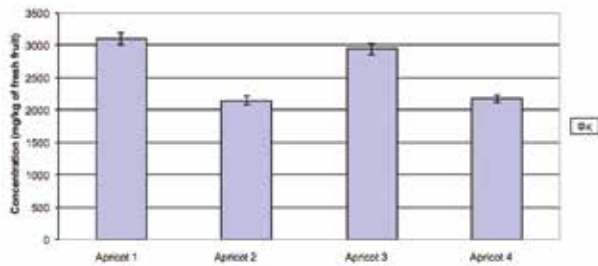


Figure 3.1

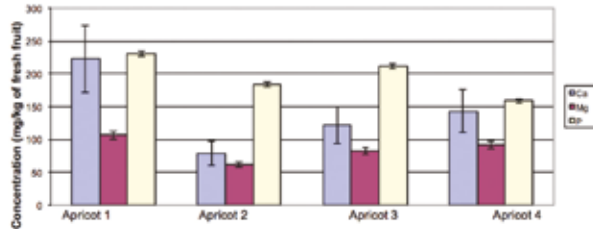


Figure 3.2

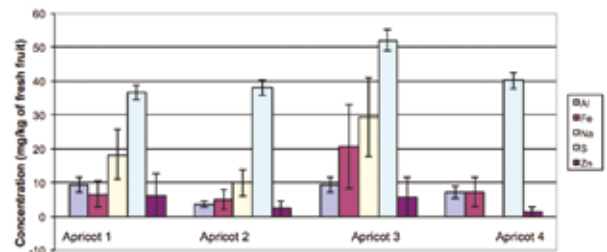


Figure 3.3

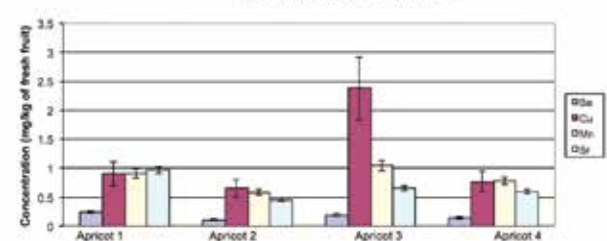


Figure 3.4

Figures 3.1-3.4 Metal concentration of *P. armeniaca* samples 1-4. Different graphs were used due to extremely large differences between values. Error bars based on standard deviation.

(Kleve, Germany) with axial plasma observation. It has CCD detectors; the wavelength range expands from 175 nm to 777 nm allowing complete spectrum capture within 3 seconds.

The digested solution sample was taken by a peristaltic pump, and introduced directly inside the argon plasma producing excited atoms and ions. These atoms and ions emit electromagnetic radiation that can be detected optically. Elements are identified by wavelength (Figure 1) and intensity is proportional to the concentration (Figure 2).

## Results

Firstly, the four varieties of apricot, then sloe, sour

cherry and apricot samples, finally the sour cherry samples were compared to each other (Figures 3.1-3.4; 4.1-4.4; 5.1-5.4).

Results of the measurement reports that even varieties from the same kind of fruit could represent differences in element content. The origin of the fruit, the weather, the quality of the soil, the whole environment and many other factors can significantly influence the results.

One prominent example with the incident of copper must be mentioned. In general these kinds of fruits do not contain high amount of copper, but our samples had. We suspect that pesticides consisting of copper compounds could be the main reason of this.

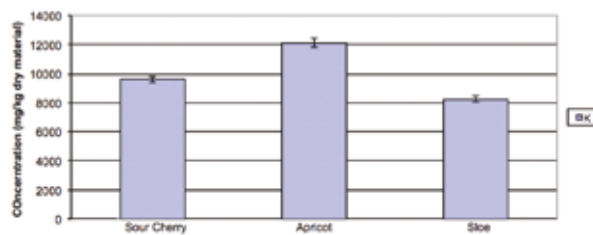


Figure 4.1

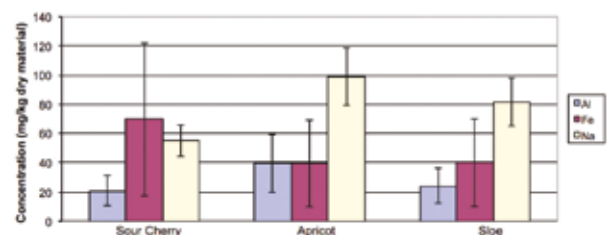


Figure 4.3

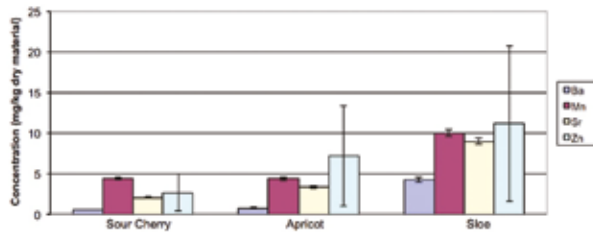


Figure 4.2

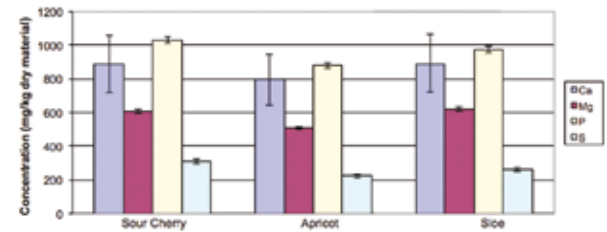


Figure 4.4

Figures 4.1-4.4 Metal concentration of *P. cerasus*, *P. armeniaca* and *P. spinosa*. Different graphs were used due to extremely large differences between values. Error bars based on standard deviation.

## Discussion/Analysis:

In this project, the element content of the fruit samples was successfully determined. Significant differences were shown by several metals by a statistical method. Between the four apricot samples, concentrations of Ba, Ca, Fe, K, Mg, P, S and Sr were significantly different. Between the sour cherry samples, concentrations of Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, P and S also had significant differences. This shows that it does not only matter which fruit one eats, but also the origin of the fruit, because different places have different nutritional values. This can be seen in figures 3.1-3.4, in which apricot hibrid 4/60 has significantly high amounts of sulphur and copper while Ananasnij apricot is shown to have higher amounts of potassium, magnesium and strontium. It can also be seen between the two cherry samples, Fanal 3 seemed to have higher concentrations of almost every metal elements measured than Érdi bőtermő. Furthermore, there were also significant differences between the species of fruits. In fact, sour cherry, apricot and sloe samples showed significant differences in the contents of Ba, K, Mg, Mn, P, S and Sr. In figures 4.1-4.4, sloe has notably higher amounts of barium, manganese and strontium. Apricot has the highest potassium concentration and cherry has the biggest amount of phosphorus. In Figure 6, it is evident that sloe excels in the following elements: lithium, barium, calcium, zinc, aluminium, and sodium. Thus making it the most nutritious fruits in terms of essential metals tested in this research.

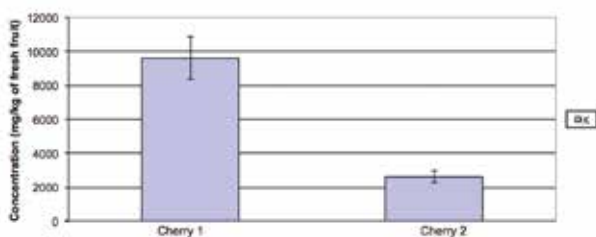


Figure 5.1

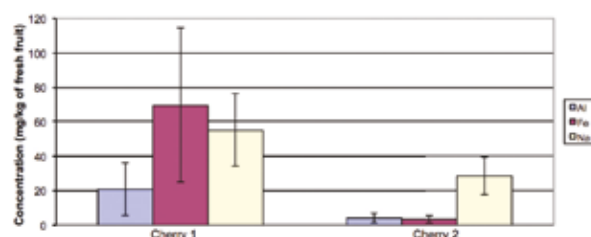


Figure 5.3

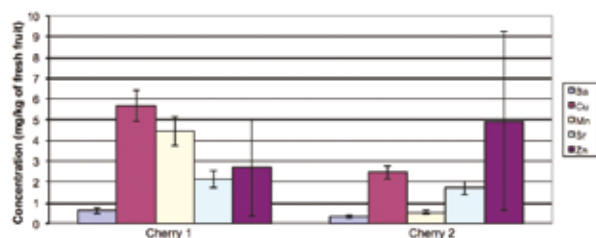


Figure 5.2

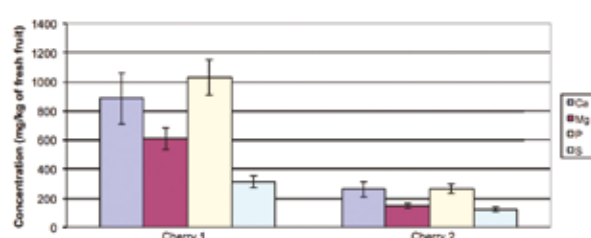


Figure 5.4

Figures 5.1-5.4 Metal concentration of *P. cerasus* 1 and 2. Different graphs were used due to extremely large differences between values. Error bars based on standard deviation.

Table 2 shows the calculated percentage coverage of the RDA (Recommended Dietary Allowances) of the average values for all apricot and cherry samples. It indicates that both fruits seem to be good sources of copper and potassium.

Overall, one can conclude that different species of fruit contain significantly different metal contents. Furthermore, it is also shown that the origin of the fruit also plays an important role as differences were measured within species of fruits. However due to the variation of metal contents observed, it is hard to generalize which is the most nutritious fruit. As mentioned above, that Table 2 indicates that sour cherry (Fanal 3) seem to excel in terms of metal contents. Upon averaging all values with the same species, differences in the data are much smaller.

## Limitations

The experiment was successful, in terms of determining a significant difference among fruits samples. One can see from figures 2 – 5 that some elements, such as zinc and iron have large error bars. As the error bars are based on standard deviation between the parallel trials, it can be said that there was random error present in the experiment. This could be caused by the fact that the mass of fruit samples were not close enough (see Table 1). One can see in Table 1 that apricot 1 and 3 had a slightly higher average mass than apricots 2 and 4. This is reflected on the measurements as apricots 1 and 3 also had slightly higher metal contents than 2 and 4. This could mean that in



**Table 2** Averaged metal consumption (based on 200 g of fresh fruit) of the two fruit species compared to RDA values.

	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Zn
<b>RDA<sup>2</sup></b> <b>(mg/day)</b>	800	1	14	2000	375	2	700	10
<b><i>P. cerasus</i> (RDA %)</b>	5.26	34.84	11.25	21.82	6.85	6.70	6.44	5.42
<b><i>P. armeniaca</i> (RDA %)</b>	3.54	23.51	14.02	25.91	4.55	8.30	5.61	7.70

<sup>2</sup>Recommended Dietary Allowances: estimated to meet the daily intake requirement of 97-98% of healthy people. (Health Canada)

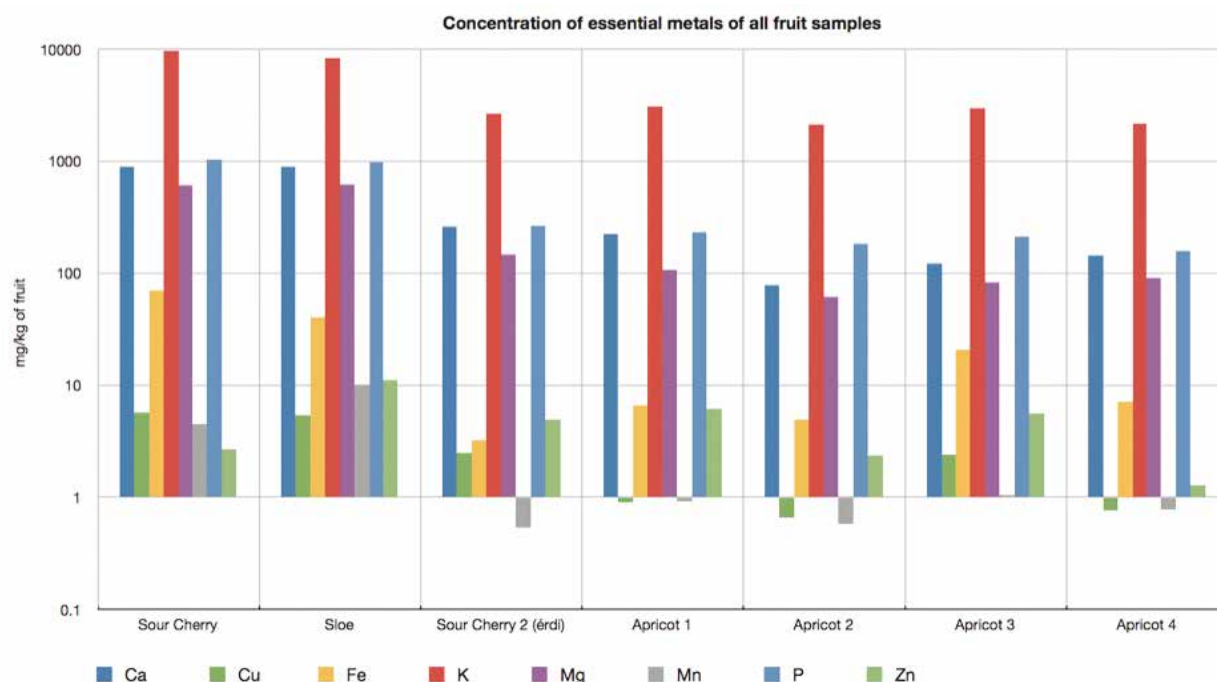
order to improve the accuracy of the results, one must have very low tolerances in the variation of mass of samples.

## Acknowledgements

Special thanks to Klára Szentmihályi, Mária Rábai, and Anita Gergely for their supervision, to the Research Centre for Natural Sciences for the research possibility, and to Gabriella Lendvai-Gyórik for organizing this research camp. This camp was a great opportunity for us to work in a professional environment under the guidance of experts. We not only had improved our laboratory skills, but we also met new friends and had great fun together.

## Works Cited

- Gann, Carrie. "Women Taking Diet Supplements Should Think Twice, Study Says." ABC News - Health. (2011): n. page. Web. 10 Sep. 2013. <<http://abcnews.go.com/Health/vitamin-mineral-diet-supplements-harm-older-women-study/story?id=14706684>>.
- Health Canada, . "A Consumer's Guide to the DRIs (Dietary Reference Intakes)." Food & Nutrition. (2010): n. page. Web. 15 Sep. 2013. <[http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/nutrition/reference/cons\\_info-guide\\_cons-eng.php](http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/nutrition/reference/cons_info-guide_cons-eng.php)>.
- Mann, Densie. "Use of Dietary Supplements on the Rise." Web MD: Weight Loss and Diet Plans. (2011): n. page. Web. 10 Sep. 2013. <<http://www.webmd.com/diet/news/20110413/use-of-dietary-supplements-on-the-rise>>.
- The Gibson Law Firm, . "Problems with Supplements." Dietary Supplement Side Effects, Lawsuits. n. page. Web. 10 Sep. 2013. <<http://www.jag-law-firm.com/problems-with-supplements.html>>.



**Figure 6** Concentrations of essential metals of all fruit samples were graphed on a logarithmic scale. This graph contains all samples and essential metals which are beneficial to health. It should be noted that Cherry 2 (érdei) was fresh whereas other samples were lyophilised.

# Elektronok az anyagtudományban



**Csibi Levente**

Varga Katalin Gimnázium, Szolnok

A jelen munka az AKI „Kíváncsi Kémikus 2013” Kutatótábor keretében Kim Minjoonnal (*American International School of Budapest, Nagykovácsi*) együttműködésben készült.

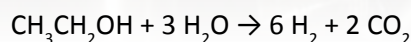
A téma kiválasztásánál fontos szempont volt számomra, hogy az ne szigorúan egy természettudományi ágra specializálódjon, hiszen jómagam is a kémia mellett a fizika és a biológia iránt is nagy érdeklődést mutatok. Fontosnak tartottam továbbá azt is, hogy a táborban végzett munka ne csak egy néhány napos szórakozás legyen, hanem láthassam a munkámnak jövőben való esetleges gyakorlati hasznát. Éppen ezért első helyen az „Elektronok az anyagtudományban” témát jelöltem meg, melyet meg is kaptam, így nagy boldogsággal indultam útnak 2013. június 30-án a táborba.

Az anyagtudomány olyan, különféle tudományágakat összefogó határterület, mely az anyagok atomi vagy molekuláris szinten vizsgált felépítését és tulajdonságait veti össze az anyag makroszkopikus méretben tapasztalható tulajdonságaival. Mivel a kémiai reakciók az anyag felületén (az anyag és a környezet közös határfelületén) zajlanak, kézenfekvő, hogy elsősorban ezt a határfelületet és a felületen lejátszódó folyamatokat kell vizsgálnunk és megértenünk. A táborban eltöltött egy hét alatt a határfelületről kilépő elektronok tulajdonságainak vizsgálatából következtethettünk a felület tulajdonságaira.

## Célkitűzés

Munkánk célja egy etanol-reformáló modellkatalizátor előállítása volt. Megfelelő körülmények között (vizes közegben) az etanol igen értékes ener-

giaforrásnak számító hidrogénre és szén-dioxidra bontható (reformálható). A folyamat a következő bruttó reakcióegyenlet szerint zajlik:



A reakció végbemenetele nagymértékben megkönnyíthető, optimalizálható megfelelő katalizátor alkalmazásával. A munkánk során előállított katalizátorunk az iparinál jóval szerényebb méretekre szorítkozik. Egy modellkatalizátor segítségével, amely jól definiált tulajdonságokkal rendelkezik a valós katalizátorokhoz képest, lehetőségünk nyílik megérteni a katalitikus folyamatokat, adszorpciós tulajdonságokat, a reakciók elemi lépéseit a valódi reakciókörülményeknél egyszerűbb, de könnyebben vizsgálható körülmények között. A modellrendszerek vizsgálatával megszerzett tudás rendkívül hasznos lehet ipari körülményekre történő alkalmazások tervezésekor.

Modellkatalizátorunk aktív eleme egy szigetszerűen nikkell nanorészecskével borított cérium(IV)-oxid ( $\text{CeO}_2$ ) vékonyréteg volt szilíciumhordozón felépítve. Ennek létrehozása több lépésben történt.

Szintén a munka szerves részét képezte a következőkben részletesen ismertetett vékonyréteg-technikai eljárások megismerése, valamint az ezekkel kapcsolatos mérések, kísérletek elvégzése, s a kapott adatok kiértékelése is.

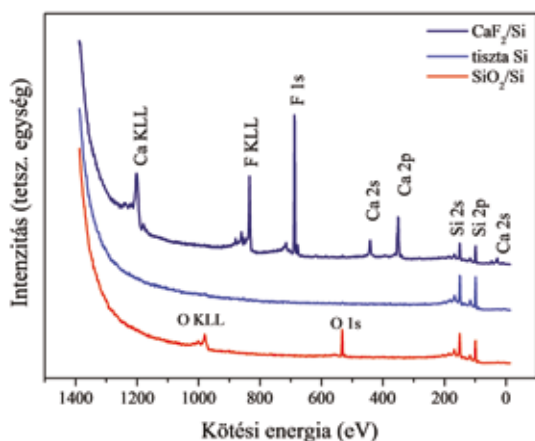
## Alkalmazott módszerek és műszerek bemutatása

A mérésekhez két felületanalitikai módszert alkalmaztunk. Első, a röntgen fotoelektron-spektrosz-

kópia (angolul XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy) volt, mely során adott energiájú (esetünkben 1486,6 eV) röntgen-fotonokkal bombáztuk a minta felületét. A fotonok energiája gerjesztette a felületen és a felület közelében található atomok elektronjait. Némely elektronok akkora energiát nyertek, hogy egy jól meghatározott, mérhető sebességgel hagyták el a minta felületét. A kilépő elektronok mozgási energiájának ismeretében könnyedén számítható az elektron kötési energiája az adott atomban. A jelenséget a fotoionizációs elv alapján az alábbi egyenlet írja le:

$$E_{\text{kin}} = hv - f - E_i$$

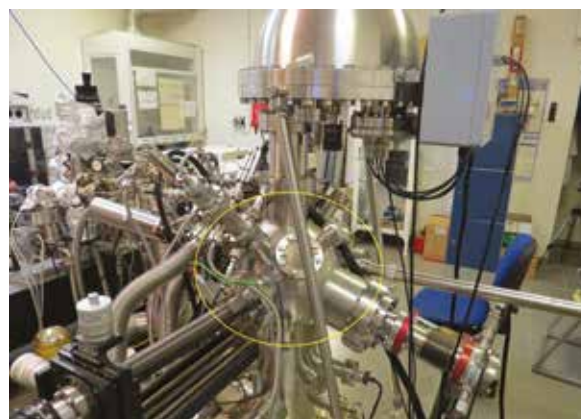
( $E_{\text{kin}}$  a fotoelektron kinetikus energiája,  $f$  a kilépési munka,  $E_i$  a Fermi-szintre vonatkoztatott kötési energia,  $hv$  pedig a gerjesztő foton energiája.)



**1. ábra.** Kémiailag tisztított (piros), hőkezelt (világoskék) és párologtatott  $\text{CaF}_2$  réteggel fedett (sötétkék spektrum) Si felület XPS spektrumai.

A mérés során a kilépő elektronok intenzitását (számát) mértük a kinetikus energia függvényében. A spektrumban azoknál az energiaértékeknél, ahol a felületközeli atomok elektronjainak kötési energiái vannak, jól látható csúcsok jelentek meg [1]. (Ha például szilícium-oxidban a szilícium atom 2p elektronhéján az elektron kötési energiája  $\sim 103$  eV, akkor ennél az értéknél karakterisztikus csúcsot láthatunk a spektrumon. Nem oxidos Si esetén ez az érték  $\sim 99$  eV. [3]) Ezzel a felületanalitikai technikával tehát könnyedén meghatározhatjuk, milyen elemek és milyen kémiai állapotban vannak jelen a mintánk felső, nagyjából 10 nm-es rétegében.

Másik alkalmazott technika a kisenergiájú elektrondiffrakció (LEED = Low Energy Electron Diffraction) volt. A mérések során a felületet alacsony



**1. kép.** Középen a vákuumrendszer analíziskamrája

energiájú (20-200 eV) elektronokkal bombázzuk. Ezek az elektronok a felületi atomok elektronfelhőiről szóródva egy fluoreszkáló ernyőre vetődnek, ahol a megjelenő diffrakciós képből könnyedén láthatjuk, milyen fokú rendezettség van a minta felületén. Rendezett, periodikus felület esetén a visszacsórt elektronok konstruktív interferenciája éles pontokból álló diffrakciós képet hoz létre. Nem rendezett felület esetén azonban az ernyőn nem jelennek meg diffrakciós pontok.

## Kísérleti munka

A katalizátor felépítését egy (111) irányban orientált szilíciumszeletből levágott, kb.  $0,5 \times 1 \text{ cm}^2$ -es darabka felületén kezdtük el, ami hordozóként funkcionált. Azért esett szilíciumra a választás, mivel könnyen kezelhető és tisztítható, jól definiált szerkezetű felülettel rendelkezik, illetve nem vesz



**2. ábra.** A kémiailag tisztított  $\text{SiO}_2$  felület LEED képe, melyet ekkor még amorf oxidréteg borított

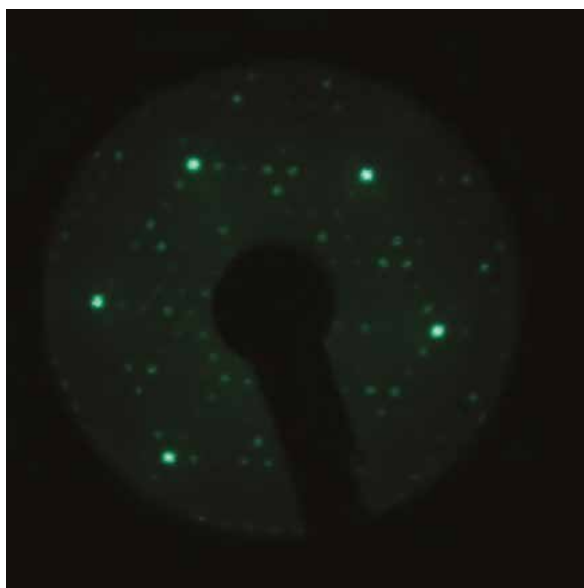


részt a vizsgálandó katalitikus folyamatokban. A hét végére ennek a szilíciumdarabkának a felületén készült el munkánk végeredménye, a modell-katalizátor.

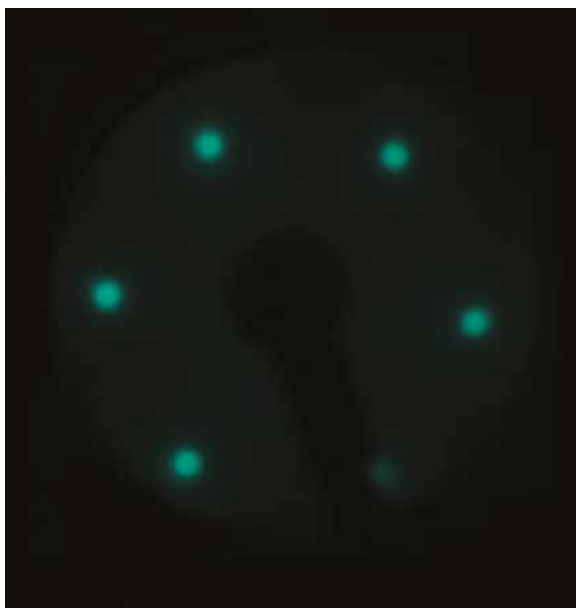
Mindezek előtt azonban gondosan meg kellett tisztítanunk a szilíciumhordozót a szennyeződések-től [2]. A kémiai tisztítás három lépésben történt. Először etanol és diklór-metán ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 1:1 arányú elegyével eltávolítottuk a szerves szennyeződések-t, majd hidrogén-fluorid (HF) és víz 1:20 arányú elegyébe helyezve a hordozót eltávolítottuk a felületi oxidréteget, így teljesen hidrofób felületet kaptunk. Végül pedig, ammónium-hidroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), hidrogén-peroxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) és víz 1:1:5 arányú elegyében, 70 °C-os melegítés mellett, egy vékony  $\text{SiO}_2$  réteget alakítottunk ki a hordozó felületén. Erre azért volt szükség, mert az oxidmentes Si felület igen reaktív, levegőn azonnal elkoszolódott volna a minta.

A tisztítást követően a hordozót behelyeztük elektronspektrométerünk analíziskamrájába (1. kép), melyben  $10^{-10}$  mbar nagyságrendű nyomás volt. Ezt követően XPS-mérést végeztünk a hordozón. Ennek eredményéből jól látható volt: valóban csak szilíciumot és oxigént detektáltunk, szennyeződéseknek (például szénnek) nyoma sem volt a spektrumban (1. ábra: piros XPS spektrum).

A következő lépésben a szilíciumhordozónk magas hőmérsékletre hevítésével (1000°C, 30sec, 4,5A)



**3. ábra.** Az oxidréteg elpárologtatása után kialakult, Si(111) felületre jellemző rekonstrukció eredményeként megjelenő 7×7-es szuperstruktúra diffrakciós képe

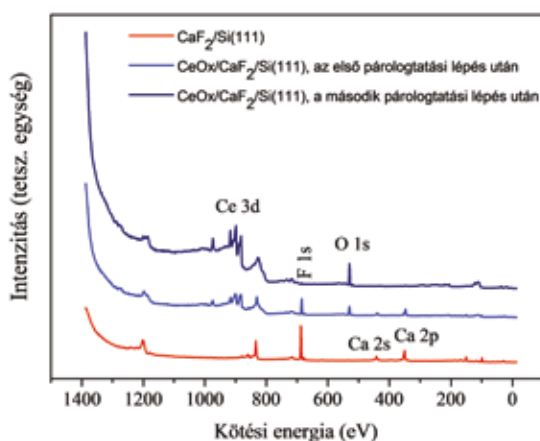


**4. ábra.** A  $\text{CaF}_2$  felpárologtatása után kialakult diffrakciós kép a  $\text{CaF}_2$  réteg rendezett voltára utal

elpárologtattuk a felületi oxidréteget. A katalizátor felépítéséhez ugyanis mindenképp rendezett réteget kellett kialakítanunk, az amorf, oxidos felület azonban nem megfelelő erre a célra.

A hőkezelés eredményét megvizsgáltuk XPS és LEED módszerrel is. Az 1. ábrán látható, hogy míg a hőkezelés előtt (piros spektrum) még egyaránt detektálhattunk szilícium- és oxigénatomokból érkező elektronokat, a hőkezelést követően az új (világoskék) spektrumban már nem fordultak elő oxigénatomokból érkező elektronoktól származó csúcsok, tehát sikerrel távolítottuk el az oxidréteget. A LEED mérés eredményeként láthatóvá vált az oxidréteg eltávolításával keletkező szép diffrakciós kép, ami a jól rendezett, 7×7-es rekonstrukciójú Si(111) felületre jellemző (3. ábra). Érdekes összevetni ezt a képet az oxidos felületen végzett LEED-méréssel (2. ábra), amikor a felületi amorf oxidréteg révén egyáltalán nem voltak felületi rendezettségre utaló pontok.

Mint a bevezetőben említettem, célunk egy cérium(IV)-oxid vékonyréteg kialakítása volt, melynek felületén nikkell nanorészecskék találhatók. Mivel azonban a cérium-oxid és szilícium egymással reakcióba lépnek, előbb egy olyan anyag (ún. puffer-réteg) felvitele vált szükségessé, mely ezt a reakciót meggátolja. Ez az anyag a kalcium-fluorid ( $\text{CaF}_2$ ) volt. Párologtató tégelyt elektromos áram segítségével 1000°C fölé (50W, 30sec) hevítve történt meg a  $\text{CaF}_2$  felpárologtatása a hordozó felületére.



**5. ábra.**  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  felületen hordozott  $\text{CeO}_x$  réteg röntgen fotoelektron-spektrumai

LEED mérések során azt tapasztaltuk, hogy a párologtatott  $\text{CaF}_2$  réteg is még elegendően rendezett ahhoz, hogy a szóródó elektronok szép diffrakciós képet rajzoljanak ki (4. ábra).

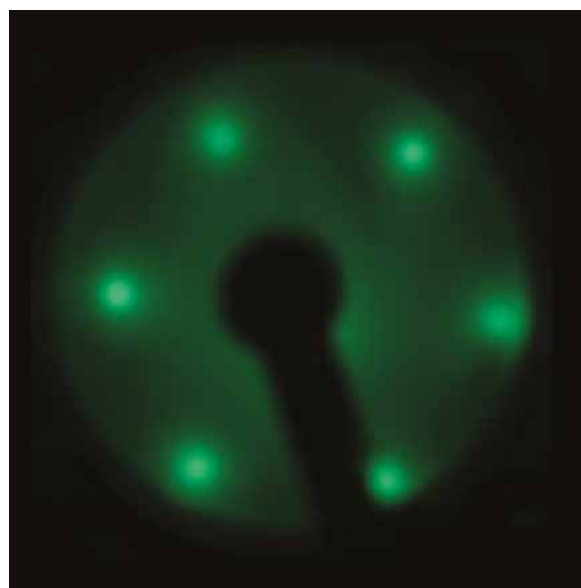
Ezen felül XPS módszerrel is vizsgáltuk a felületet. A kapott spektrumokból jól láthatóvá vált, hogy sikerrel felvittük a felületre a  $\text{CaF}_2$  réteget is, hiszen mind a kalcium, mind a fluor elektronjainak kötési energiáinál megjelentek a csúcsok (1. ábrán sötétkék spektrum). Ugyanakkor a korábbi szilícium atomoktól származó jelek jelentősen csökkentek, tehát ténylegesen egy összefüggő  $\text{CaF}_2$  réteg kialakulása történt meg: a mélyebb rétegek elektronjai által a röntgen-fotonoktól kapott energia már csak az ottani elektronok egy részének elegendő, hogy ne szenvedjenek rugalmatlan szóródást. Mélyebb rétegekben ennek a valószínűsége kisebb, ezért a szilíciumból érkező elektronok intenzitása jelentősen lecsökkent. Szögfüggő XPS spektrumok kiértékelésével meghatároztuk a párologtatott  $\text{CaF}_2$  réteg vastagságát is, ez nagyjából 2 nm-nek adódott.

A  $\text{CaF}_2$  réteget követően jöhetett a cérium(IV)-oxid réteg kialakítása a felületen, úgyszintén párologtatással. A  $\text{CeO}_2$  réteg kiépülését  $10^{-6}$  mbar nyomású oxigéngázban, a hordozó  $250^\circ\text{C}$ -ra hevítésével segítettük elő. Az 5. ábrán jól látható, hogy a párologtatást két lépésben végeztünk. Ennek oka, hogy az első párologtatási lépést követően a spektrumok elemzésekor kiderült, hogy a felületi cérium-oxidréteg nem teljesen fedi a hordozót (világoskék spektrum), illetve, hogy a réteg még nem  $\text{CeO}_2$  összegképletű, +3-as oxidációs állapo-

tú cériumionokat is tartalmaz. Célunk volt, hogy olyan cérium-oxid réteget állítsunk elő, melyben a Ce spektruma a  $\text{Ce}^{4+}$ -ionok elektronjainak kötési energiáihoz rendelhető. A  $\text{Ce}^{3+}$  és  $\text{Ce}^{4+}$  ionokban az elektronoknak különböző a kötési energiája [3], így a spektrumokból könnyen látható volt, hogy a cérium még nem teljesen oxidos állapotú. A második párologtatással azonban már sikerült döntően +4-es oxidációs állapotú cériumot létrehozunk és teljesen befednünk a  $\text{CaF}_2$  réteget. LEED-del vizsgálva a felületet jól látszott, hogy a szilíciumhordozóhoz hasonló rendezettséget a  $\text{CeO}_2$ -os felület is megtartotta (6. ábra).

Végezetül következhetett a nikkelnanorészecskék felville. Mivel az etanol-reformálásban a katalizátor egyik aktív eleme feltehetően a  $\text{CeO}_2$  és Ni nanorészecskék közös peremvonala, ezért elegendő volt csupán annyi nikkelt párologtatnunk a felületre, mely még biztosan nem alakít ki összefüggő réteget. Korábbi kutatási tapasztalatok alapján a párologtatás időtartamát 40 másodpercre korlátoztuk, amivel monoréteg alatti Ni borítottságot értünk el.

Az elkészült modellkatalizátorról mért XPS spektrumok (7. ábra) alapján megállapítottuk, hogy a modellkatalizátor felületén a  $\text{CeO}_2$  és a Ni reakcióba léptek: a Ni atomok oxidálódtak, ezáltal részben fémes, részben oxidos állapotú Ni atomok keletkeztek, és ezzel párhuzamosan a cérium redukálódott. A  $\text{Ce}^{4+}$ -ionok mellett (újra) megjelentek



**6. ábra.** A  $\text{CeO}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  felület LEED képe, a  $\text{CeO}_2$  réteg párologtatását követően még mindig megfigyelhető a szilíciumhordozóra jellemző rendezettség

a  $\text{Ce}^{3+}$ -ionok elektronjainak csúcsai a spektrumon, valamint a fémes és oxidos környezetben lévő Ni atomok elektronjainak csúcsai is.

Ezzel, sikerrel befejeztük a munkát: modellkatalizátorunk mintegy négy nap munkával elkészült.

### Értékelés, összegzés

A munkát összegezve sikerként könyvelhető el, hogy minden részfolyamatot megfelelően, a minta károsodása nélkül sikerült véghezvinni. Munkánk során megtisztítottuk a Si felületet, melyet megvizsgáltunk XPS-sel és LEED-del. Rendezett  $\text{CaF}_2$  és  $\text{CeO}_2$  réteget alakítottunk ki a szilíciumhordozónk felületén, úgyszintén megvizsgáltuk XPS-sel és LEED-del az új rétegeket, valamint a spektrumok adataiból megbecsültük a rétegek vastagságát. Nikkel nanorészecskéket vittünk fel a felületre, majd kimutattuk, hogy a felületen a Ni a  $\text{CeO}_2$  redukcióját okozta.

Ezt követően számos tudományos kérdés vetődhet fel, melynek megoldását a jövő tudósaira vagy kémia táborsáira bízunk: Mennyivel tehető hatékonyabbá az etanol-reformálás ezen katalizátor felhasználásával? Javítható-e a hatásfok, ha nikkel helyett kobalt, vas vagy más „fémszigeteket” alakítunk ki a felületen? Hogyan viselkedik a katalizátor aktív eleme bizonyos anyagok (például víz, szén-

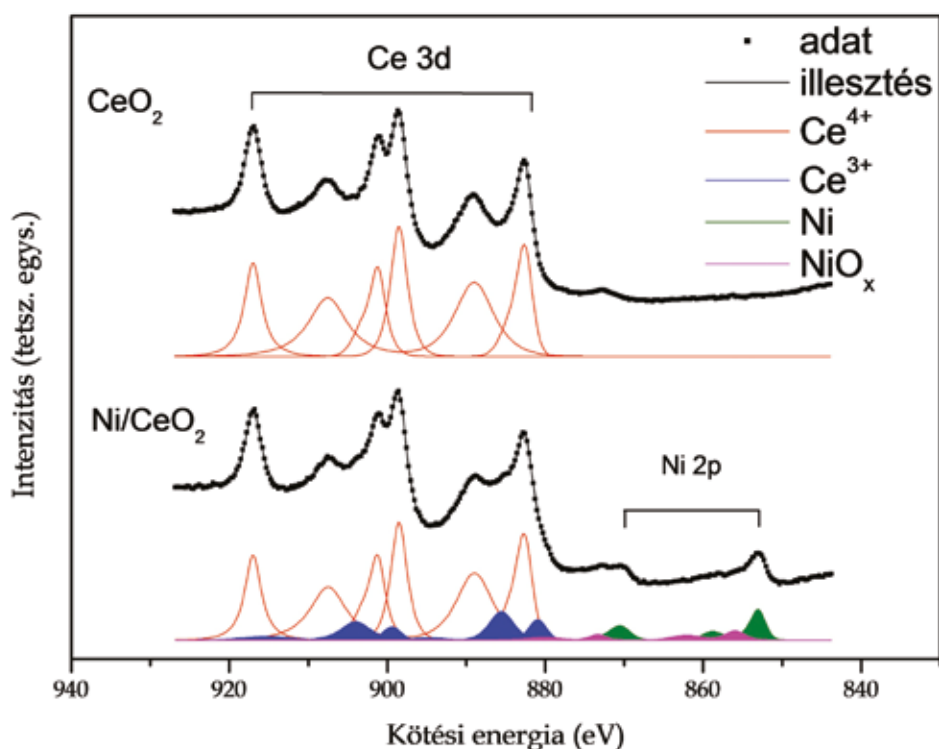
dioxid) jelenlétében? Milyen felhasználási területei lehetnek e katalizátornak a jövőben?

Számomra, a kémia tábor nagy élményt és rengeteg új információt adott, mely a jövőben minden bizonnyal hasznomra lesz. A tábor megannyi fénypontja közül talán legkimagaslóbb volt, mikor megláttuk: olyan műszereket fogunk használni, amiket nem is láttunk még azelőtt! Őszinte köszönet illeti témavezetőinket, dr. Hakkel Orsolyát és dr. Pászti Zoltánt, akik nagy lelkesedéssel segítettek minket a kísérletek, a munka s a prezentáció elkészítése során. Továbbá, köszönet illeti munkatársamat, Kim Minjoont, és természetesen Lendvayné Győrik Gabriellát (Gabi nénit), aki nélkül ez a csodálatos tábor nem jöhetett volna létre, s mindannyian szegényebbek lennénk most megannyi élménnyel.

[1] Simon J. Garrett: Lecture Notes for CEM 924, Part 9: X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2001 <http://www.cem.msu.edu/~cem924sg/LectureNotes.html>

[2] W. Kern, J. Electrochem. Soc. Vol. 137, p. 1887 (1990)

[3] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota, USA (1992)



7. ábra. Nikkel nanorészecskéket hordozó  $\text{CeO}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$  minta röntgen fotoelektron-spektrumának Ce 3d és Ni 2p régiója.



# Electrons in Materials Science



**Minjoon Kim**

*American International School of Budapest, Nagykovácsi*

This work was performed in collaboration with Levente Csibi (Varga Katalin Secondary School, Szolnok) under the framework of the “The Curious Chemist” (“AKI Kíváncsi Kémikus”) summer research camp organized by the Hungarian Research Centre for Natural Sciences

## Introduction

The surface of a material is the area that separates the material from the environment. Materials interact with their environment via their surfaces, and their interactions often determine the applicability of the material for a particular purpose such as taking part in an interface formation with other material surfaces or being used as heterogeneous catalysts. Hence, in order to determine the application of a material and to control interactions on a surface, understanding the characteristics of the surface of materials and the properties of electrons in the surface is crucial.

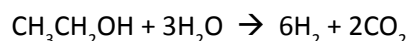
The interaction of electrons with the nucleus determines the chemical and physical properties of an element such as ionization energy and electronegativity. The electron configuration in different sub-levels affects the bonding patterns and shapes of different molecules, which, by inducing intermolecular forces, influence the melting points of the material. Moreover, electrons are free to travel in a metal structure when metals form metallic bonding with electrostatic attraction between delocalized electrons and lattice of positive metal ions. Therefore, as electrons are intimately connected to the physical and chemical identity of the components of a material, they are ideal probes for examining the properties of the surface of a material. Due to the photoelectric effect, electrons can be removed from a material surface

with the appropriate photon energy, and the removed electrons carry information that show the composition of materials or the bonding environment of atoms.

Overall, the focus of the exploration at “The Curious Chemist” (“AKI Kíváncsi Kémikus”) was to get insight into surface modification and analysis by electrons through the preparation of a model catalyst.

## Purpose of Investigation

The purpose of our work was to create a model catalyst on the surface of a silicon sample that would aid the production of renewable energy resources. The silicon sample would have nickel nanoparticles on a CeO<sub>2</sub> layer, aiding ethanol steam reforming in which ethanol is transformed into H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in the presence of water:



The sample is not a real catalyst that has been tested for its efficiency, but it helps one to understand the process of making a catalyst and to apply this knowledge to create a real catalyst in the future.

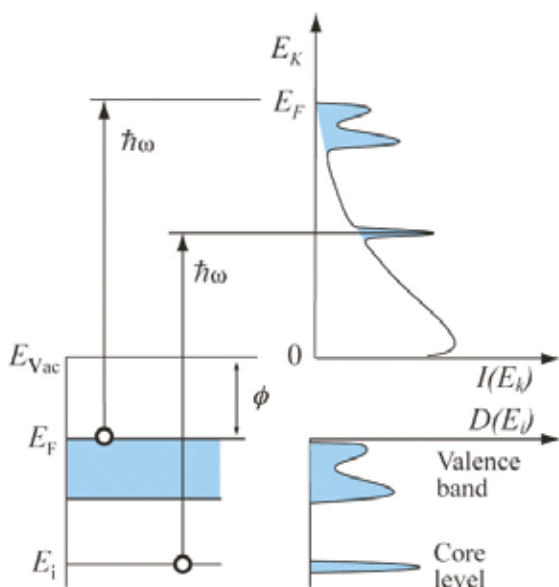
The intended structure of the model catalyst was to have a clean silicon (111) surface covered with layers of CaF<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>, respectively. A silicon support was used in the investigation because of the availability of the knowledge on the material as a popularly used component of semi-conductors. Furthermore, silicon is inert in ethanol reforming reactions and manageable when cleaning its surface to form an ordered surface layer and when creating layers of other compounds on top of it. Then, a CaF<sub>2</sub> layer was deposited by evaporation from a crucible before

the CeO<sub>2</sub> layer was added in the same way in order to prevent any interactions between silicon and CeO<sub>2</sub> that would alter the organization of the surface. Finally, nickel nanoparticles, which are the main components of the model catalyst with the CeO<sub>2</sub> layer, were deposited on the top surface by evaporation.

The aim of this exploration was not only to create a model catalyst but also to understand the process of the formation of the catalyst by applying the analytical tools explained in the section below.



**Image 1** The XPS machine used in the investigation



**Image 2** Diagram showing how electrons in different energy levels have well-defined kinetic energies [2].  $\Phi$  is the work function of the material,  $\hbar\omega$  is the photon energy,  $D(E_i)$  is the energy distribution of the electrons inside the material as a function of the initial (binding) energy and  $I(E_k)$  is the energy distribution of the electrons outside the material as a function of their kinetic energy.

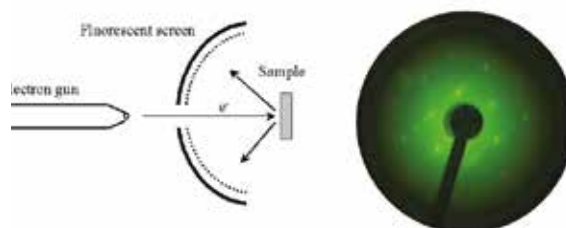
## Applied Methods

### -X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

In a vacuum chamber of an XPS machine, an aluminum source shoots x-ray photons on the material and excites the electrons in the core level of the material to leave the material. Electrons have well-defined energy levels in the materials, and this allows the outgoing electrons to have well-defined kinetic energies (Image 2). With this information, a graph showing the kinetic energy distribution of the electrons emitted from different energy levels within the material can be created, allowing the investigator to identify the elements and their bonding properties in the surface layers of the material. [1]

### -Low-Energy Electron Diffraction (LEED)

Inside the chamber of an XPS machine, an electron gun shoots low energy electrons on the surface of the material, making the electrons reflect and be diffracted in many directions. There are well-defined path length differences between the outgoing electrons scattered on an ordered



**Image 3** Diagram (left) showing how electrons emitted from an electron gun are reflected from the sample surface to a fluorescent screen and an example (right) of a diffraction pattern on a fluorescent screen [3]

surface lattice, and the constructive interferences between the electrons in phase create a diffraction pattern. Only an ordered surface shows a diffraction pattern, and diffraction patterns can be used to determine the surface structure of crystalline materials.

### Cleaning the Silicon Support

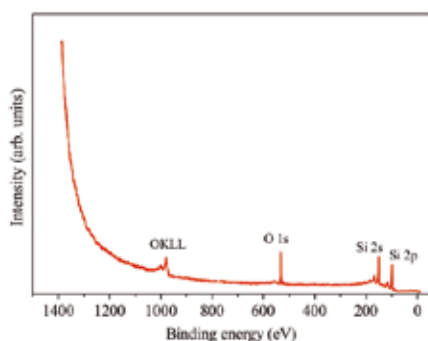
A sample of (111) oriented silicon support of 0.5 cm x 1 cm was prepared. On top of the pure silicon surface was a layer of silicon oxide and another layer of organic contamination, including hydrocarbons and H<sub>2</sub>O. RCA cleaning [4], a method of removing these matters from

the silicon surface, was carried out before the following steps of the investigation.

The chemical cleaning of the silicon support had three main steps. First, 20 cm<sup>3</sup> of ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) and 20 cm<sup>3</sup> of dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) were mixed in a 100 ml beaker, where the silicon support was put in with a pair of tweezers. The organic solvent containing the silicon support was then placed in an ultrasonic cleaner for approximately 10 minutes. This removed the organic contamination from the silicon surface. Second, the silicon support was placed in a mixture of hydrogen fluoride (HF) and water, the volumes having a ratio of 1 to 20, respectively. Hydrogen fluoride dissolved the silicon oxide layer from the surface and left some hydrogen atoms on the surface. Consequently, the silicon surface changed from being hydrophilic to hydrophobic, indicating the loss of the oxide molecules. Finally, the silicon support was put in a mixture of ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), and water, with a ratio of 1 to 1 to 5. Then, the mixture was heated until 70 °C, removing the hydrogen molecules and forming a silicon dioxide layer on the pure silicon surface.

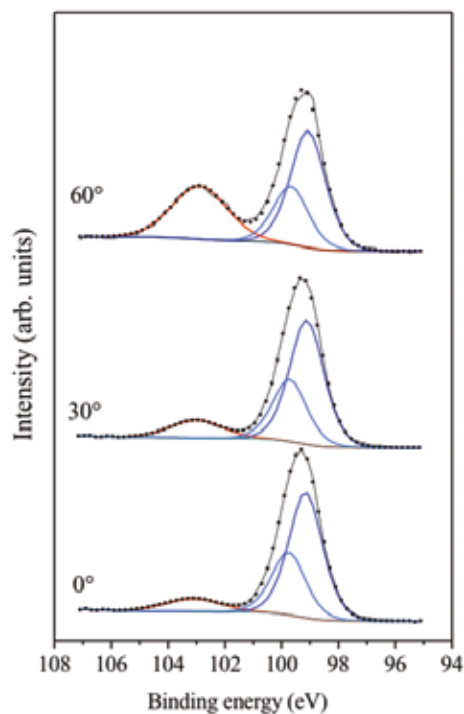
X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was utilized to examine the layer of the silicon-silicon dioxide sample. A low pressure of 1 x 10<sup>-10</sup> mbar was maintained in the chamber of the electron spectrometer in order to maintain the clean silicon surface. A higher pressure would indicate that there are more particles in the volume of the chamber, which would lead to unwanted contaminants colliding and covering the pure silicon surface.

Thus, Graphs 1 and 2 present the graphs created with XPS. The curve in Graph 1 shows the



**Graph 1** XPS survey spectrum of the oxide-covered silicon support showing peaks corresponding to the peaks of Si and O

intensities, or the number of electrons, from given energy levels, and the peaks correspond to the different core levels of the components



**Graph 2** A detailed scan of the Si 2p region for different detection angles

of the oxide-covered silicon. The values of the binding energy of the peaks are used to identify the energy levels and the elements the electrons originate from. A tabulated binding energy reference source was used to identify the elements [5].

Then, Graph 2 shows the change in the spectrum of the silicon 2p electrons while the detection angle of the electrons with respect to the surface normal (a line perpendicular to the surface plane) is changed. There are two peaks due to different chemical environments: the doublet peak near 99 eV (blue) is caused by electrons from the bulk of silicon, while the peak around 103 eV (red) is formed by electrons in the silicon of the oxide layer. Moreover, the two signals from the silicon bulk indicate the occurrence of spin-orbital splitting caused by the interaction between electron spins and the angular momentum of the orbital.

For easy comparison, the peak corresponding to the bulk of silicon is normalized to give the same height during the tilting series. The data show



that the relative contribution from the silicon in oxide increases with the increasing tilt angle. This has two reasons. First, the apparent thickness of the oxide layer (the thickness of the oxide layer viewed from the direction of the detection) increases as the tilt angle increases. Thus, the height of the peak caused by the electrons from the silicon in the oxide rises with a greater

same vacuum chamber to examine the diffraction pattern.

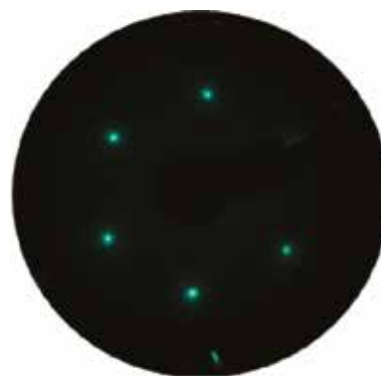
Hence, Image 4 shows that there was no diffraction pattern before the oxide layer was removed by evaporation because the layer was not ordered. On the other hand, as shown in Image 5, the sample showed a clear diffraction



**Image 4** Absence of a diffraction pattern on the silicon dioxide layer



**Image 5** Diffraction pattern of the pure silicon surface



**Image 6** Diffraction pattern of the CaF<sub>2</sub> layer

electron emission angle. Second, the travel length of the electrons emitted from the silicon bulk in the oxide film increases and the chance of inelastic scattering rises as the tilt angle increases, which also suppresses the bulk signal. Taking into account the relative intensities of the peaks measured at three different angles, the thickness of the oxide layer was calculated by a computer software to be approximately 1 nm.

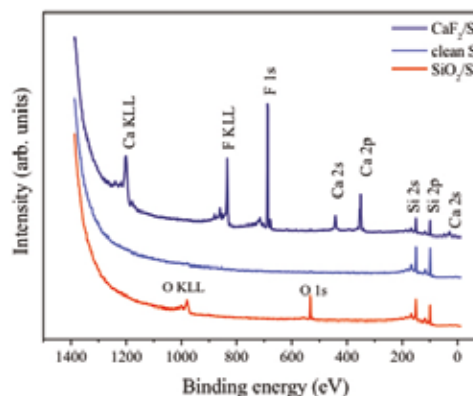
### Creation of CaF<sub>2</sub> Layer

The silicon sample, which was still placed in the XPS vacuum chamber, was heated to 1000 °C by applying a current of 4.5 A for 30 seconds in order to evaporate the silicon dioxide layer. It is difficult to create a clean surface with only chemical methods, as silicon rapidly oxidizes and picks up carbonaceous contamination from the air. The silicon dioxide layer had been placed on the silicon bulk to protect it from atmospheric contamination; under ultrahigh vacuum, the layer can be easily removed by evaporation during a high-temperature annealing, which results in an atomically clean surface.

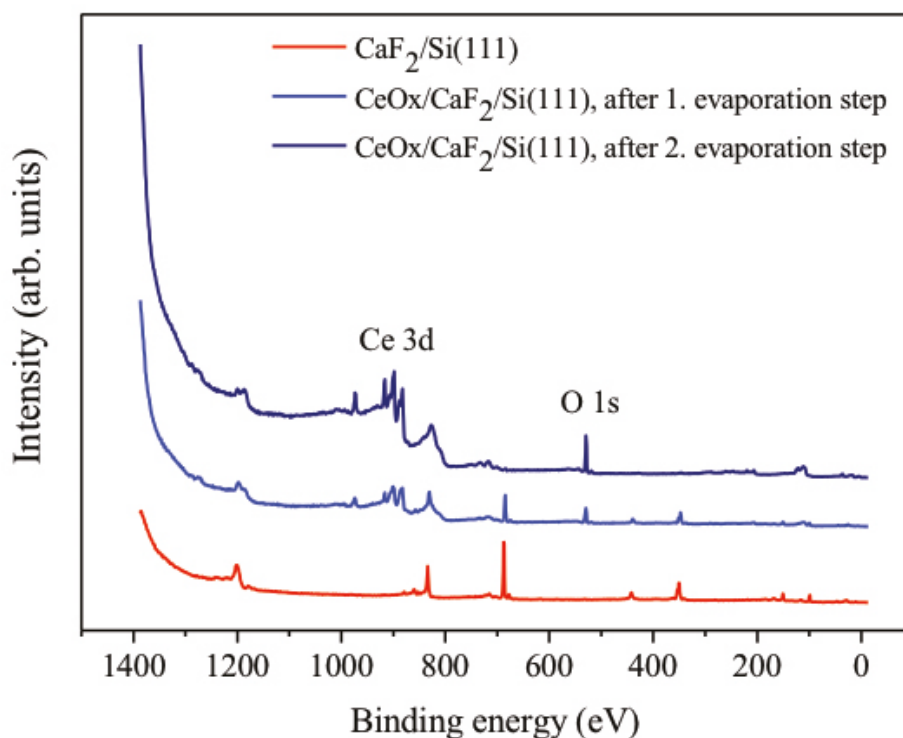
The sample then had a clean silicon surface with an ordered surface, which was shown by the creation of a diffraction pattern. Low-Energy Electron Diffraction (LEED) was used inside the

pattern when the surface consisted of only silicon atoms and was ordered. The image represents the 7x7 reconstruction on the (111) oriented silicon surface.

The next step was to evaporate a calcium fluoride layer (CaF<sub>2</sub>) from an electron beam heated crucible next to the silicon sample at 50 W for 30 seconds to create a new CaF<sub>2</sub> surface layer. As a result, Image 6 presents a new diffraction pattern caused by the ordered surface layer of CaF<sub>2</sub>. The weak spots from the diffraction pattern in Image 5 have disappeared while the strong spots remain, showing the same periodicity as the previous pattern. The resulting XPS survey spectrum is also



**Graph 3** XPS survey spectrum of different layers on top of the silicon support



**Graph 4** XPS survey spectrum before and after the addition of the CeO<sub>x</sub> layer

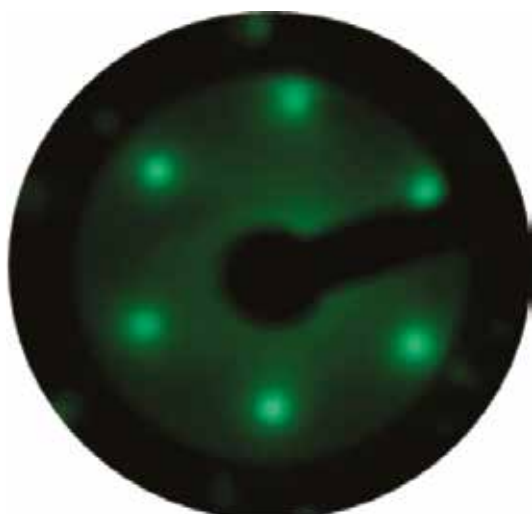
shown in Graph 3, which shows which elements were present each time the surface layer was changed: the blue line shows the absence of oxygen atoms after heating the silicon sample, and the dark blue line shows the existence of calcium and fluorine on the surface after the CaF<sub>2</sub> layer was deposited on the surface.

### Creation of CeO<sub>2</sub> Layer

Oxygen gas was introduced into the vacuum chamber (10<sup>-7</sup> mbar), and a crucible with cerium dioxide (CeO<sub>2</sub>) powder was electron beam heated

(70-80 W) next to the silicon support. At the same time, the silicon support was heated up to 250 °C in order to help the cerium oxide particles build up on the silicon surface. The first evaporation step lasted for 1 hour.

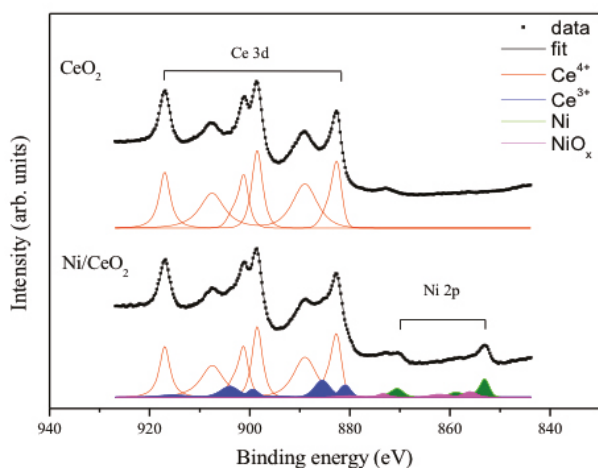
In the XPS survey spectrum in Graph 4, the signals from Ce 3d and O 1s indicate the presence of CeO<sub>x</sub> and the signals from Ca 2s, Ca 2p, and F 1s point out the existence of CaF<sub>2</sub> on the surface. In order to completely cover the CaF<sub>2</sub> layer, the crucible containing CeO<sub>2</sub> was heated up again for 2 hours. The final line on Graph 4 then shows that the CaF<sub>2</sub> layer was completely covered, as the peaks caused by electrons from calcium and fluorine have disappeared. Additionally, Image 7 shows a diffraction pattern of an ordered cerium oxide surface. The arrangement of the spots is identical to that of the CaF<sub>2</sub> layer, indicating that the main periodicity from the Si (111) surface is conserved.



**Image 7** Diffraction pattern of the CeO<sub>2</sub> layer

### Placement of Ni Nanoparticles on the surface

A sub-monolayer amount of nickel was evaporated with an electron beam from a wire on the silicon sample surface for 40 seconds. The evaporation was much shorter than the previous evaporations because the amount of nickel on the surface needs to be controlled; the nickel particles should not completely cover the surface



**Graph 5** A detailed scan of the Ce 3d region of a fully oxidized CeO<sub>2</sub> sample before and after Ni deposition

and instead should accumulate in an island-like manner on the CeO<sub>2</sub> layer. This is because the CeO<sub>2</sub> layer and Ni nanoparticles together are to be the model catalysts.

Graph 5 presents the detailed spectrum of the Ce 3d region. Compared to the top diagram, the bottom diagram shows the existence of Ce<sup>3+</sup>, Ni, and NiO<sub>x</sub>, along with Ce<sup>4+</sup>. As CeO<sub>x</sub> reacts with nickel and transfers oxygen, Ce<sup>3+</sup> is formed from Ce<sup>4+</sup>. Additionally, there are chemical shifts in the peaks caused by electrons from nickel, as many nickel particles are metallic while some are oxidized due to the oxygen transfer from CeO<sub>x</sub> to Ni.

## Conclusion

Overall, the exploration was carried out considerably well as each step was conducted safely and as anticipated without the sample being damaged.

A carbon-free and SiO<sub>2</sub> covered silicon (111) was observed by using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) after RCA cleaning, and the thickness of the oxide layer was calculated to be approximately 1 nm. Then, the atomically clean silicon (111) surface was examined by observing a diffraction pattern with LEED and creating an XPS survey spectrum after the oxide layer was evaporated. Furthermore, by using LEED and XPS again, the growth of ordered CaF<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>

layers were identified and the placement of nickel particles on the CeO<sub>2</sub> layer was verified. We observed the reduction of ceria as the result of interaction with Ni.

Ultimately, we were pleased to be introduced to the basics of thin-layer technology and to take part in spectroscopy measurements with the assistance of a mentor who explained each step of the process.

## Acknowledgements

We are thankful to the following people who have guided us through this fruitful project:

- Dr. Pászti Zoltán and Dr. Hakkel Orsolya, for their patience and guidance in our endeavour to complete our investigation;
  - Ms. Lendvayné Győrik Gabriella, for her warmheartedness when organizing the camp and leading us through the camp program;
  - Ms. Igrinyi Krisztina and Mr. Jason Booker, our Chemistry teachers, for encouraging us to participate in the camp to widen our views in science;
- Our parents, for their everlasting support.

## Works Cited

- [1] Simon J. Garrett: Lecture Notes for CEM 924, Part 9: X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2001 <http://www.cem.msu.edu/~cem924sg/LectureNotes.html>
- [2] Photoelectron Spectroscopy. Glossary of Nanotechnology and Related Terms. RUSNANO, n.d. Web. 15 Oct. 2013. <<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1915>>.
- [3] Schematic diagram of a LEED setup and LEED pattern from a Si(111)-r3 x r3 - Au surface. University of Leuven. KU Leuven, 10 Jan. 2012. Web. 15 Oct. 2013. <<http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/surface-analysis-chamber>>.
- [4] W. Kern, J. Electrochem. Soc. Vol. 137, p. 1887 (1990)
- [5] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota, USA (1992)



# Tervezzünk és építsünk kristályokat!



**Keszey György László**

Baár-Madas Református Gimnázium, Budapest

## Bevezetés

A kristályos anyagok szerkezetének meghatározása és tulajdonságaik befolyásolása nagy szerepet játszik a mai kémiában. Többek között fizikai-kémiai tényezők optimalizálásában, melynek fontos szerepe van pl.: gyógyszerek kioldódásában, felszívódásában vagy tablettázásában. A kristályszerkezet megismerése a leghatékonyabban az általunk is használt egykristály röntgen diffrakcióval lehetséges, mely mind szervetlen, mind szerves anyagok mérésére alkalmas, és háromdimenziós atomi felbontású képet ad.

## Célkitűzések

(Ferrocenilmetil)-trimetil-ammónium-reineckát előállítása

Egykristály előállítása és kiválasztása

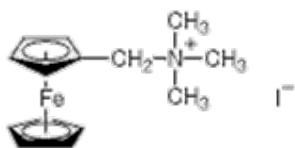
Egykristály szerkezetének mérése

Atomai pozíciók és a tényleges háromdimenziós szerkezet meghatározása

## Kiindulási anyagaink

a, (Ferrocenilmetil)-trimetil-ammónium-jodid:

Első kiindulási anyagunk egy ferrocén származék, szobahőmérsékleten szilárd, sárga kristályos anyag. A ferrocénekről általában érdemes tudni,

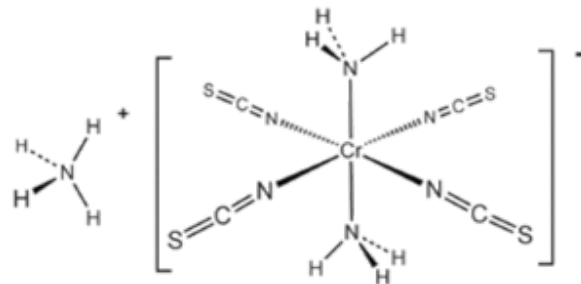


1. képlet (Ferrocenilmetil)-trimetil-ammónium-jodid

hogy a bennük lévő két ciklopentadienil gyűrű egymáshoz viszonyított állásától függően többféle konformációt is megkülönböztetünk (szélső esetek a nyitott és a fedett). Háromdimenziós aromás rendszerek, ezért jellemző reakciójuk a szubsztitúció. Hőmérséklettől függően különböző kristályszerkezetekben (triklin, monoklin, és rombos) is kristályosodhatnak. A ferrocén származékok közül legismertebb a ferroquin, mely maláriaellenes hatású, másokat rák ellenes gyógyszerek hatóanyagaként is kutatnak.

b, Ammónium-reineckát:

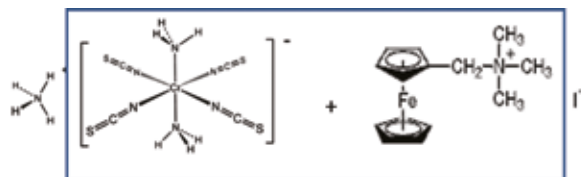
A készítendő komplex második alkotója egy vörös



2. képlet Ammónium-reineckát

színű, mérgező por volt, melyet leggyakrabban aminosavak analízisekor kicsapószerként alkalmaznak. Elsőként A. Reinecke állította elő 1863-ban, róla nevezték el.

A célunk ebből a két anyagból nem kovalens szintézis során előállítani a (Ferrocenilmetil)-trimetil-ammónium-reineckát-ot.



3. képlet (Ferrocenilmetil)-trimetil-ammónium-reineckát

## Oldhatósági próbák

Annak érdekében, hogy a két vegyület oldhatósági tulajdonságairól információt kapjunk próbákat végeztünk, melyekből kiderült, hogy mindkettő jól oldódik metanolban és dimetilformamidban (DMF). Ezek közül a mi kísérleteinkhez a metanolt választottuk.

Viszont a komplex oldhatósága kisebb az előző

Ferrocénium só			Ammónium-reineckát		
Jól oldja:	Alig oldja:	Nem oldja:	Jól oldja:	Alig oldja:	Nem oldja:
DMF	Etanol	Hexán	Víz	Aceton	Hexán
Metanol	THF	Víz	DMF	Kloroform	
Kloroform			Metanol	THF	
Aceton			Etanol		

1. ábra Oldhatósági táblázat

két anyagénál, nem oldódott metanolban, és kicsapódott. Keletkeztek kristályaink, de túl gyorsan váltak ki, ezért apró méretük miatt nem voltak mérhetőek.

Acélvegyülettel metanol jelenlétében újabb oldha-



2. ábra Jobbról balra: Ferrocén származék, Reinecke-só és a komplex metanolos oldata

tósági próbákat végezve találtuk további oldószernek az acetont, a tetrahidrofuránt (THF) és egyéb ketonokat, valamint kicsapószernek a dietil-étert és a metanolt.

## Kristálynövesztési technikák

A következő lépés a kristálynövesztés volt. A sokféle módszer közül mi kettőt: a kontrollált sebességű párologtatást és a gőzdiffúziós kísérletet választottuk. Mindkét módszernél fontos, hogy lassan haladjunk át a túltelítési ponton, mert csak ekkor nyerhetünk megfelelő méretű és belső rendezettségű egykristályt. A párologtatásos módszernél a metanolos komplexet feloldottuk az oldószerben és egy kis ampullába helyeztük. Mivel az ampulla keresztmetszete kicsi, és magassága 7-8 cm, ezért gyorsan párologó oldószerrel választottunk (acetont). Nagy keresztmetszet vagy kis magasság esetén lassan párologóra kellett volna

cserélni az oldószerrel a lassú kristálynövekedés érdekében. Az gőzdiffúziós módszernél a metanolos komplexet egy kisebb üvegcsébe öntöttük, melyet egy nagyobb üvegbe tettünk és a kettő közé öntöttük a kicsapószerrel és lezártuk a rendszert. A kémiai egyensúly beálltához a metanol kidiffundál a külső edénybe, míg a kicsapószer bediffundál az üvegcsébe és ez alatt túlhaladunk a telítési ponton. Mindkét kísérletből számos mintát készítettünk és 1-2 napig állni hagytuk őket.

## Egykristály kiválasztása



3. ábra A gőzdiffúziós, illetve párologtatós kísérletek

Egy nap elteltével a mintáinkat mikroszkóp alatt vizsgálva valóban láthattunk egykristályokat. Ezekből egyet kiválasztva olajba mártottuk és a mikroszkóp alá helyeztük. Polárszűrőn át nézve a kristály egyes részei a fényt különféleképpen törlik meg, az eltérő színeket a részek vastagsága is befolyásolja. A szűrő forgatásakor az a rész, amely mindig ugyanúgy „világít”, egykristály.



4. ábra Egykristály polárszűrő alatt

Ennek meghatározása után mikroszkóp alatt levágtuk a kellő darabot, majd feltettük egy hurokra (loop), melyet felhelyeztünk a röntgen diffrakciómérő goniométerére. A kristályunk nagyon apró, mindössze 0,3\*0,15\*0,03mm-es.

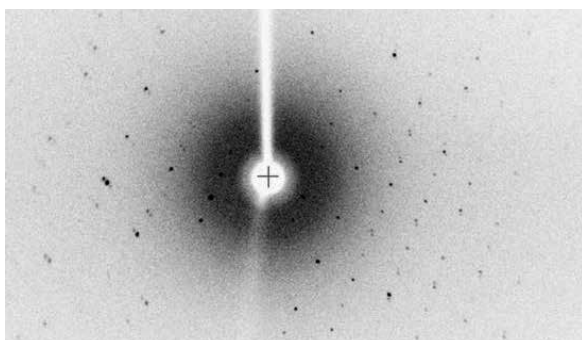
## Röntgen diffrakció

A módszer lényege, hogy először centráljuk a kristályunkat, majd folytonos röntgensugárral

világítjuk meg, melynek nagy része a kristályon áthatolva elnyelődik a direkt sugárfogóban, de egy kis része szóródik az atomok elektronfelhőjén, ezt tudjuk detektálni.

Vannak kitüntetett szögállások, amiknél a szóródó röntgensugarak interferálnak, ilyen esetekben kaphatunk a kristály mögötti detektáló felületen szórási képet, reflexiót. A foltok (reflexiók) az egyes síkseregekre jellemzők, és a sötétebbek nagyobb intenzitást jelentenek.

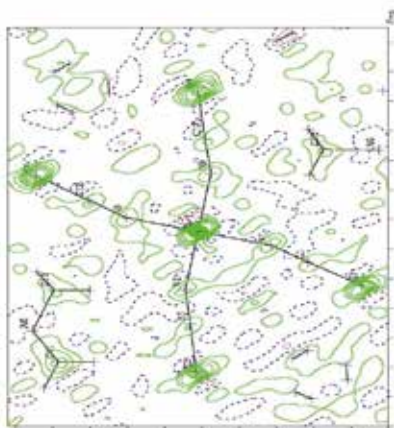
A diffraktométerrel rengeteg ilyen szórási képet készítünk, közben a kristályt különböző helyzetekbe állítjuk. Számítógép segítségével ezeket össze-



5. ábra Szórási kép

sítve meg tudunk határozni egy elektronsűrűségi térképet. Az elektronsűrűségi maximumok jó közelítéssel egybeesnek az atomhelyekkel, így előáll egy kezdeti modell a molekuláról, melynek finomításával eljuthatunk a végleges szerkezetig.

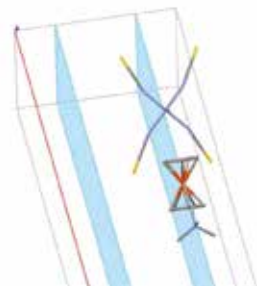
### Szerkezet elemzése



6. ábra Elektronsűrűségi térkép egy szelete

A kristályok legkisebb alkotóeleme az aszimmetrikus egység, melyből szimmetriaműveletekkel kaphatjuk meg az elemi cellát. Az elemi cella a kristály alapvető egysége, hordozza a kristályra jellemző összes információt, ennek végtelenszeres

eltolásából jön létre a kristály. A mi esetünkben érdekesség, hogy az aszimmetrikus egységben csak egy fél molekula található, mert egy tükörsík halad keresztül a molekulán. Az elemi cellánk négy aszimmetrikus egységből, azaz két molekulából épül fel.



7. ábra A teljes molekula az elemi cellában

A kristályrácsban látszik, hogy a poláros ferrocenil és apoláros ammónium és reineckát ionokból álló rétegek jól elkülönülnek egymástól. Másik érdekesség az, hogy az elemi cellánk rombos, ellenben a két éve hasonló anyagból előállított egykristály elemi cellája triklin. Ebből viszont az következik, hogy ez a két kristályszerkezet egymás polimorf módosulata.

### Polimorf módosulatok, konklúzió

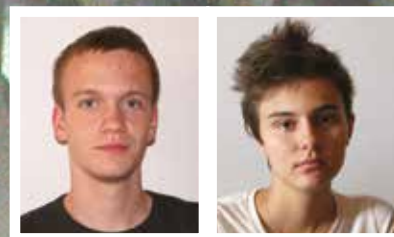
A polimorf módosulatok azonos összegképletűek, de különböző kristályszerkezetűek. A kémiai irodalomban is található sok különféle polimorf módosulat, melyek közül van, amelyik stabil, és van, amelyik nem. Az instabil polimorf reverzibilisen, vagy irreverzibilisen stabilá alakul, így csak bizonyos ideig létezik. Ezek alapján viszont felmerül a kérdés, hogy mitől függ, hogy egy anyagnak hány polimorf módosulata van, hogyan lehet befolyásolni a különböző kristályszerkezetek kialakulását és mennyiben különböznek tulajdonságaik. Összegezve egy hasznos hetet tölthettünk az MTA Természettudományi Kutatóintézetében, hiszen rengeteget tanulhattunk a krisztallográfiáról, kipróbálhattuk milyen egy kutatás részesének lenni, és eredményeinkkel folytathattuk a ferrocénium-reineckát polimorfjainak felfedezését.

### Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretném megköszönni az MTA Természettudományi Kutatóintézetének a lehetőséget a kutatásra és témavezetőimnek Holczbauer Tamásnak, Kudar Veronikának és Tóth Viola Rózának, hogy megismertették velem a krisztallográfiát.



# Hogyan befolyásolja a hidrogén-híd kötés kialakulása a biantril származékok fotofizikáját



**Sággy Péter**

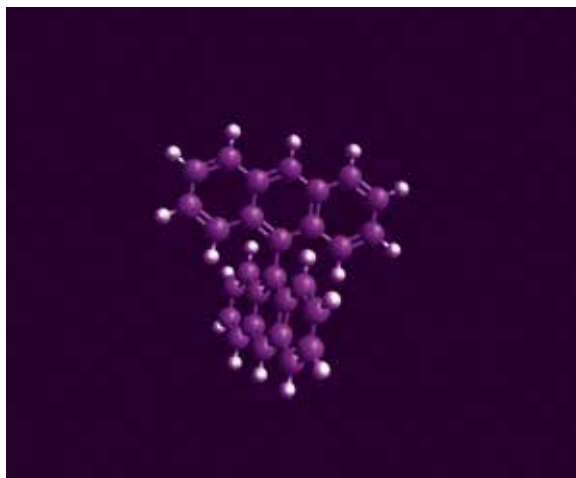
Súkromné gymnázium s v.j.m. Magyar Tanítási Nyelvű Magángimnázium, Dunajská Streda, Szlovákia

**Sipos-Vajda Eszter**

Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Mezőberény

## Bevezetés

Az élet bármely területén fantasztikus dolog új dolgok felfedezése, feltevéseink mérési eredményekkel való igazolása, vagy kísérleti eredményeinkben megtalálni a logikát. Jelen esetben a kérdés az volt, hogy hogyan befolyásolja a hidrogén-híd kötés a biantril származékok fotofizikáját, vagyis miért tűnik fel egy új emissziós görbe csekély mennyiségű alkohol jelenlétében a



1. ábra A 9,9'-biantril (BA)

biantril fluoreszcencia spektrumában. A biantril – hivatalos nevén 9,9'-biantracén (1. ábra) egy szerves vegyület nagy konjugált kettős kötésrendszerrel. Az ilyen vegyületek sokszor színesek és/vagy fluoreszcenciát mutatnak. Mi a fluoreszcenciát és abszorpciót, illetve ezek változásait vizsgáltuk hidrogén-híd donor vegyület hatására. Vizsgáltuk a biantril valamint egy származéka, a 10-cianobiantril fotofizikai tulajdonságainak változását a 1,1,1,3,3,3 – hexafluoropropán-2-ol (hexafluoro-izopropanol, HFIP) koncentrációjának függvényében.

## Milyen kémiai ismeretek segítettek hozzá a mérés megtervezéséhez?

### A megfelelő biantrilszármazék kiválasztása:

Ahhoz, hogy ismét igazolódjon az, hogy nagy elektronegativitású, kis méretű atom esetén sokkal stabilabb speciesz keletkezik, szükség volt egy biantrilszármazék kiválasztására. Ekkor „felnagyítva” láthatóak a 9,9-biantracén oldatában lejátszódó folyamatok a ciano-nitrogénatom révén, (és a molekula erős dipólusossága miatt), hiszen az kiváló hidrogénhíd-akceptor. Így a 10-cianobiantrillal végeztünk analóg vizsgálatokat.

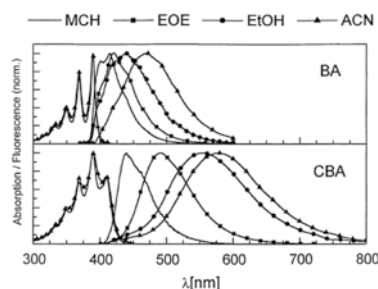
### A megfelelő oldószer kiválasztása:

A választott oldószernek olyanak kellett lennie, amely nem képez hidrogén-híd-kötést sem a biantrilokkal, sem az alkohollal. Így került egy nyílt láncú szénhidrogénre a választás, ami az *n*-hexán volt.

### A megfelelő alkohol kiválasztása:

Fontos szempont volt az, hogy a lehető legerősebb hidrogénhidas komplexek jöjjenek

## Biantril fluoreszcencia

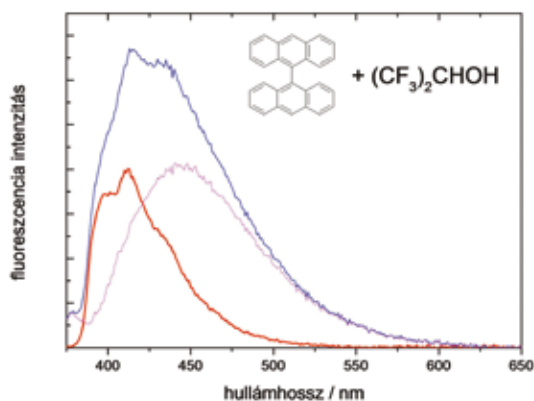


111

194

2. ábra A BA és a 10-ciano-9,9'-biantril (CNBA) oldószerfüggő fluoreszcencia-eltolódása

létre az oldatban, hiszen ekkor látható leginkább az apoláris és dipólus molekula esetén is az oldatban kialakuló új speciesz. A fluor a legnagyobb elektronegativitású elem, így erősen elektronszívó szubsztituens, ami növeli az O-H-kötés dipólusságát (savas karakterét), így stabilabb komplexek jönnek létre az oldatban. Ezért esett a választás az 1,1,1,3,3,3-hexafluoroizopropán-2-olra.



**3. ábra** A BA fluoreszcencia-színképe HFIP hozzáadása után (kék) felbontható egy biantrilra (piros), és egy az alkohollal képződött komplexre (lila) jellemző hozzájárulásra

### A kettős lumineszcencia

Egyes vegyületek, például a biantril és származékai az oldószer polaritásától függően eltérő fluoreszcencia-színképet mutatnak. Ezt a jelenséget a gerjesztett biantrilben kialakuló + és - töltésekkel jellemezhető új „részecske” létrejöttével lehet magyarázni, amelyek kölcsönhatnak az oldószer molekuláival. Polárosabb oldószer nagyobb eltolódást okoz a fluoreszcencia színképben (2. ábra). A cyanobiantrilnál a hatás erősebb, mert a CN csoport nitrogén atomjának nagy elektronegativitása növeli az elektronsűrűséget a CN csoport körül, ezzel stabilizálva egy negatív töltést az egyik oldalon.

### Hol vannak a mérésben a hibalehetőségek?

Mivel 99%-os alkohollal dolgoztunk, ezért a csekély víztartalom megzavarhatta a mérést. Az alkohol rosszul oldódott hexánban. A küvetában maradhatott kis mértékben levegő. Ezt próbáltuk a következőképp csökkenteni: a mintákat folyékony nitrogénben lehűtöttük (a hexán megfagyott), majd vákuumszivattyúra kötöttük, ami elszívta a távozó gázokat. A hexánt később meleg vízben

felolvasztottuk (az oldott gáz eltávozhatott belőle), és az egész folyamatot többször megismételtük, hogy minél jobban kiküszöböljük az oxigén zavaró hatásait.

## A munka

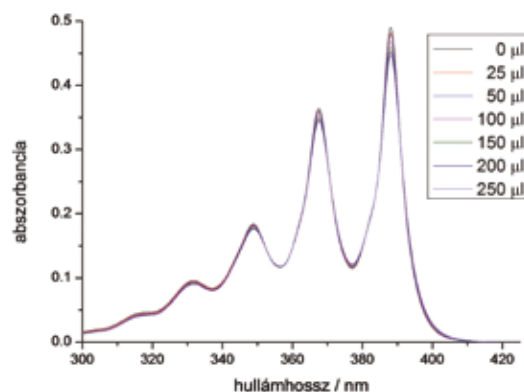
### Nem szubsztituált biantril vizsgálata

Mi nem az oldószert változtattuk, hanem HFIP hozzáadásával próbáltuk elérni a hidrogénkötések kialakulását, és ezzel a ikerionos szerkezet stabilizálódását.

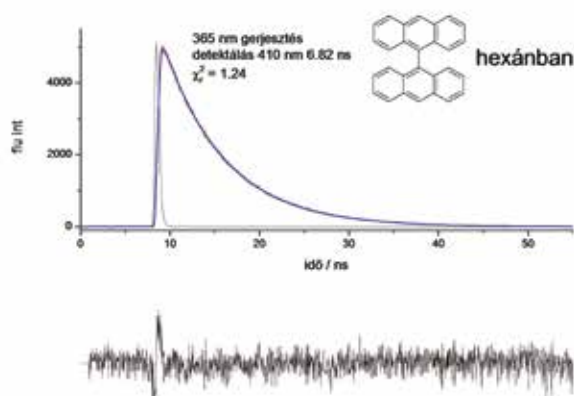
A biantril fluoreszcencia – spektruma HFIP hozzáadása után felbontható egy tiszta biantril spektrumra, és egy másik sávra, ami pedig az alkohollal képződött komplexé (3. ábra).

Az abszorbancia is változott, amikor alkoholt adtunk a mintához – ez is a komplex megváltozott tulajdonságainak köszönhető. Minden egyes hozzáadást követően mértük az abszorbanciát, majd egy grafikonon ábráztuk (4. ábra).

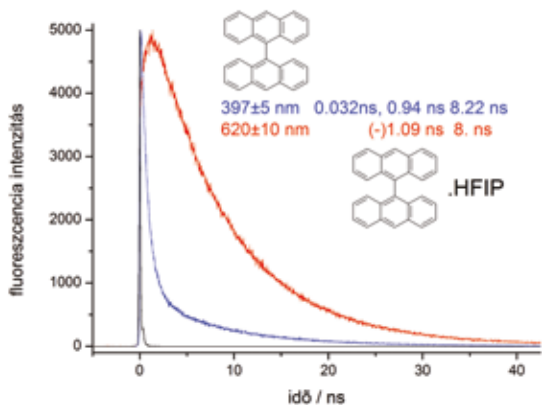
A következő feladat a fluoreszcencia – lecsengés mérése volt. Először tiszta biantrilt mértünk hexánban, ami egy szép, egyenletes exponenciális lecsengést mutatott (5. ábra). A 6. ábrán a



**4. ábra** HFIP adalék által kiváltott változás a BA abszorpciós spektrumában (oldószer: 5 ml hexán)

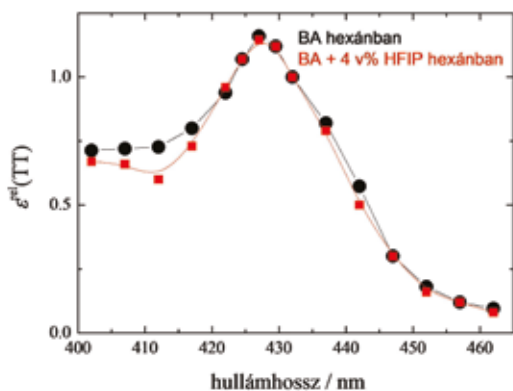


**5. ábra** A BA fluoreszcenciájának időbeli lecsengése



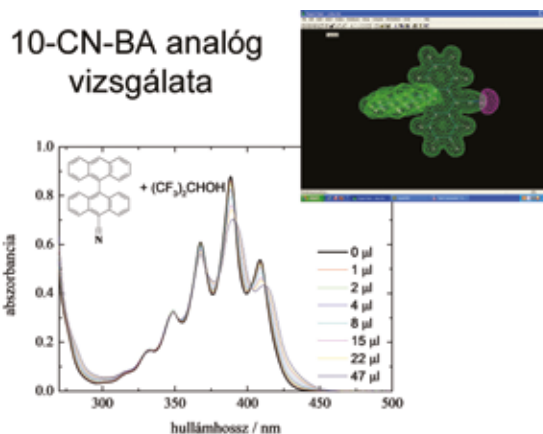
6. ábra A fluoreszcencia-lecsengés HFIP hozzáadása után a két gerjesztett speciesre jellemző hullámhosszokon mérve.

fluoreszcencia – lecsengés látható, de már HFIP hozzáadása után. A detektálás két hullámhosszon történt, 395 és 620 nanométeren. A 395 nanométeren mért időfüggés a nemkomplexált biantrilhoz tartozik, az elején gyors lecsengés látható, ezzel egyidőben a 620 nanométeren készült mérésnél – komplexált biantril - intenzitásnövekedés vehető észre. Ez azért lehet, mert a gerjesztett biantril jelentős mértékben és hatékonyan komplexálódik.



7. ábra A triplett állapot tranziens abszorpciós színeke adalék nélkül és HFIP-vel adalékolva (nem komplexálódik) hexánban

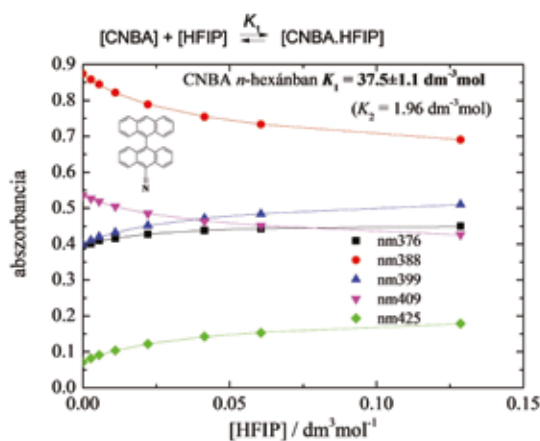
Az utolsó napokban a tripletképződést vizsgáltuk. A triplet egy hosszabb élettartamú gerjesztett elektronállapot, amikor a gerjesztés során az elektron spinjének iránya megváltozik, tehát nem kerülhet vissza gyorsan az alapállapotba, így az esetleges fényemisszió is tovább tarthat – ezt hívjuk foszforeszcenciának. Tiszta biantrilt és biantrilt 4 v% HFIP jelenlétében vizsgáltunk (7. ábra). Az ábrán látható, hogy a két színek egyforma: a triplet állapot HFIP-vel nem komplexálódik.



8. ábra HFIP adalékolás által kiváltott változás a CNBA abszorpciós színekében

### Cianobiantril analóg vizsgálata

Feltételezéseink igazolásához elvégeztünk néhány vizsgálatot analóg módon a 10-cianobiantrillal. Ilyen volt a fluoreszcencia színek meghatározása (2. ábra). Látható, hogy a spektrum minden oldószer esetében a biantrihoz képest jelentős eltolódást mutat. Ebből következik, hogy sokkal stabilabb, ezzel együtt nagyobb mennyiségű új speciesz alakul ki az oldatban. Az abszorbanciát (8. ábra) megmérve látható, hogy különböző mennyiségű alkohol egyre stabilabbá teszi a specieszt. A nagy stabilitású alkoholos komplexet igazoltuk az egyensúlyi állandó kiszámításával is. Az abszorpciós görbén feltűnő egy hullámhosszon belüli minimum- és maximumpontokat ábrázoltuk a koncentráció függvényében. Az így kapott egyensúlyi állandó 1-nél jóval nagyobb (37,5), tehát a 10-cianobiantril HFIP-lal jelentős mértékben komplexálódik (9. ábra). Megállapítottuk a kvantumhasznosítási tényezőket is. A kvantumhasznosítási tényező azt adja meg, hogy egy elnyelt fotonra átlagosan hány emittált



9. ábra A komplexképződés egyensúlyi állandóinak meghatározása





10. ábra A CNBA (bal) és a HFIP-vel képzett komplex (jobb) fluoreszcenciája

foton jut. A mérés úgy történt, hogy a minta fluoreszcencia-intenzitását összehasonlítottuk egy ismert kvantumhasznosítási tényezőjű vegyületével – a kinin-szulfátéval.

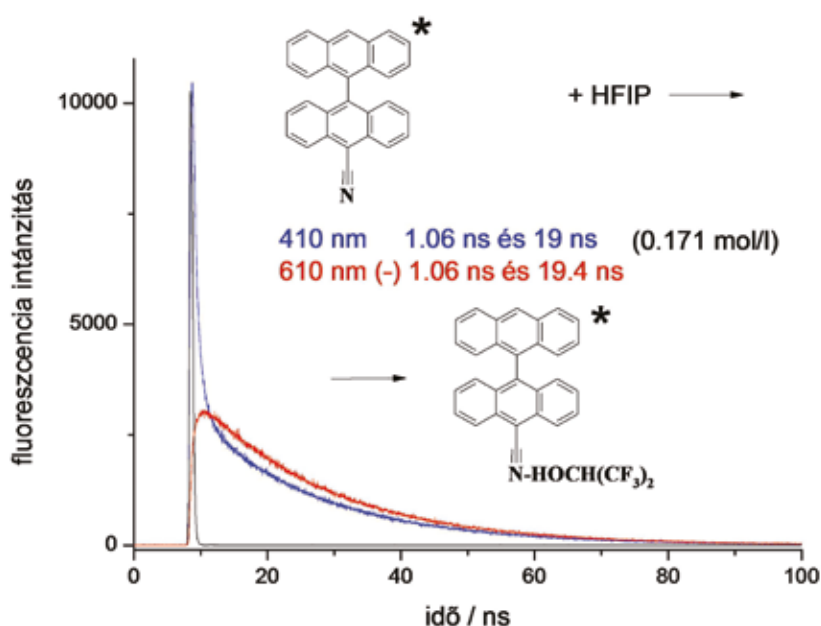
UV fény alatt is látható a komplex létrejötte (10. ábra). Az UV fény alatt megvilágítva különböző színű a komplexált és a nemkomplexált cianoszármazék.

A gerjesztett CNBA 0,171 mol/l HFIP jelenlétében a kék sávban gyors fluoreszcencia intenzitás lecsengést mutat, amivel azonos időben felépül a komplex emissziója. Mivel ez az időállandó fordítottan arányos a [HFIP]-val, azt mondhatjuk hogy egy, a gerjesztés utáni bimolekuláris

reakcióban is képződik a komplex (0,129 mol/l à 1.55 ns, 11. ábra).

### Köszönetnyilvánítás

Végül szeretnénk köszönetet mondani témavezetőnknek, Demeter Attilának és a tábor szervezőjének, Lendvayné Győrik Gabriellának, hogy egy hétig mi is részesei lehettünk egy igazi kutatómunkának. Ez az egy hét nagyon hasznos volt számunkra, sok új ismerettel gazdagodtunk. Mérési eredményeink kiértékelésével jobban megértettük a hidrogén-híd kötés lényegét, okát.



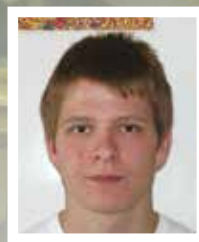
11. ábra A CNBA fluoreszcenciájának időfüggése 0,171 mol/l HFIP jelenlétében a két gerjesztett speciesre jellemző hullámhosszon mérve

# Titanát nanocső alapú fotokatalizátorok előállítása és módosítása:

Út a tisztább vizek felé

**Juhos Attila**

Székely Mikó Kollégium, Sepsiszentgyörgy, Románia



## Bevezetés



1. ábra A Bajkál-tavat szennyező gyár

A mai társadalmakat egyre inkább fenyegető világszintű probléma az embert körülvevő környezet szennyeződése, és emiatt az egyik fontos feladatunk a természet egyensúlyban tartása. Az elmúlt század „túlzott” iparosodása (1. ábra) is oka a felszíni vizek szennyezettségének; a nagyfokú populáció-növekedés, de a vele lépést nem tartó infrastruktúra-fejlődés is magyarázza, hogy mintegy 1,1 milliárd embernek nincs tiszta ivóvize.

Nem csoda hát, hogy a tudomány keresi a hatékony megoldásokat a szennyvizek tisztítására. Az egyik ilyen eljárás lehet a heterogén fotokatalízis, amely napfény és katalizátor segítségével lehetővé teszi szerves szennyezőanyagok lebontását.

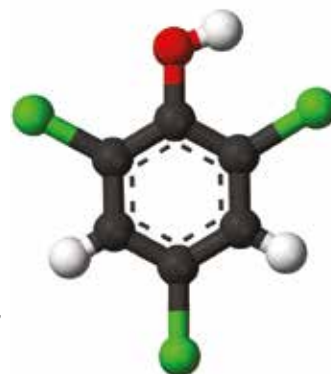
## Célkitűzés

Ötnapos laboratóriumi munkánk célja az volt, hogy a  $\text{TiO}_2$  (anatáz) kristályszerkezetét úgy módosítsuk, hogy az újonnan előállított fotokatali-

zátor látható fénnel is képes legyen vizes oldatokban található szerves szennyeződések lebontani. Modellvegyületként az erősen mérgező és toxikus 2,4,6-triklór-fenolt (TCP, 2. ábra) választottuk. A TCP ipari szennyvizekben található vegyület, amely biológiai úton, baktériumok segítségével nem bontható le.

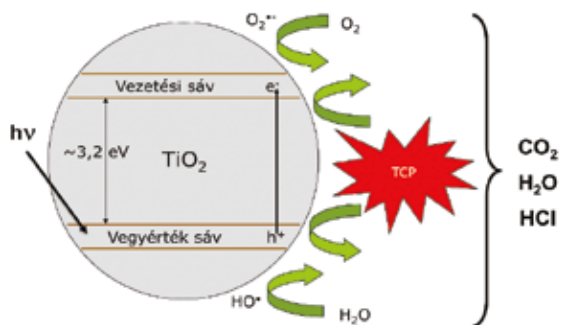
## A heterogén fotokatalitikus reakciók mechanizmusa

Kísérleteinkben heterogén fotokatalitikus folyamatot vizsgáltunk (3. ábra), ugyanis a vízben oldott klór-fenol bomlási reakciója a szilárd



2. ábra 2,4,6-triklór-fenol (TCP) szerkezeti képlete

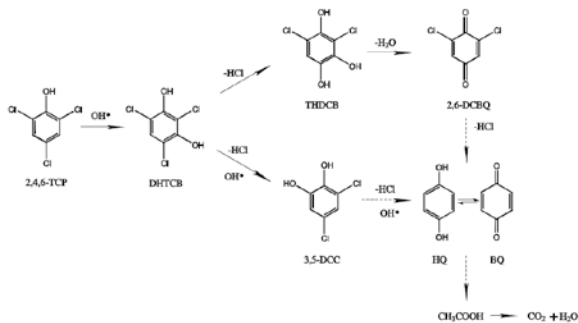
halmazállapotú  $\text{TiO}_2$  szemcsék felületén játszódik le. Ebből a szempontból előnyös nagy fajlagos felületű katalizátort alkalmazni, ezért első lépésben titanát nanocsöveket állítottunk elő. A  $\text{TiO}_2$  különleges tulajdonsága, hogy fény hatására a vegyértéksávjában található elektronok maga-



3. ábra A heterogén fotokatalízis mechanizmusa  $\text{TiO}_2$ -n

sabb energiaszintre kerülnek, átlépnek a vezetési sávba, pozitív „lyukakat” hagyva maguk után. Az aktiválódott elektronok a vízben található  $O_2$  molekulákat ionizálják ( $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ ), ugyanakkor a pozitív töltésű lyukak hidroxil gyököket hoznak létre a felületen adszorbeált vízmolekulákból ( $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + \cdot H^+$ ). A felületen létrejött ionok, gyökök, képesek reagálni a jelenlévő szerves szennyeződésekkel, és ideális esetben teljesen oxidálni azokat szén-dioxidra és vízre. Ezt a folyamatot teljes mineralizációnak hívják.

A TCP bomlása közben keletkező átmeneti termékek a 4. ábrán látható bomlási mechanizmusra

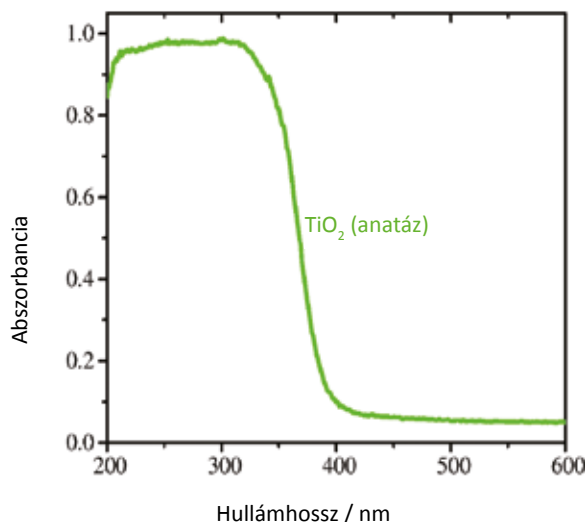


4. ábra A TCP bomlási mechanizmusa

engednek következtetni. Feltételezhetően a mechanizmus első lépése az aromás gyűrű hidroxileződése. Második lépésben klór atomokat OH csoportok helyettesítik klórozott hidrokinont létrehozva, amely később benzokinonná oxidálódik. Végül a benzokinon szerves savak képződése révén tovább bomlik  $CO_2$ -dá és vízre.

### Ami a $TiO_2$ fotokatalitikus tulajdonságait illeti...

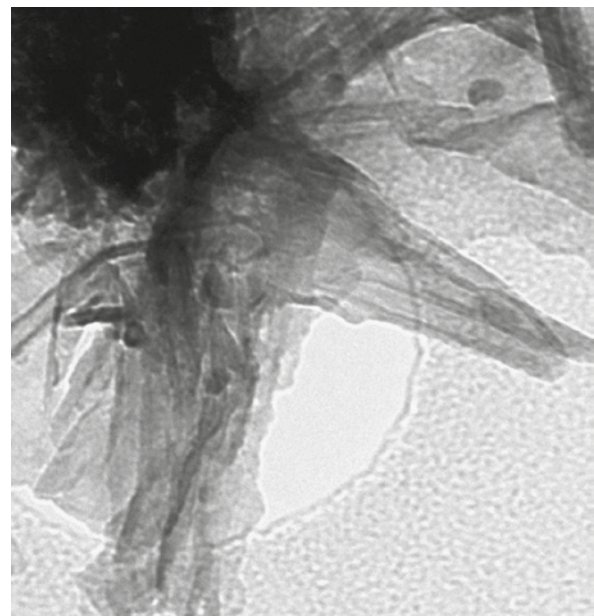
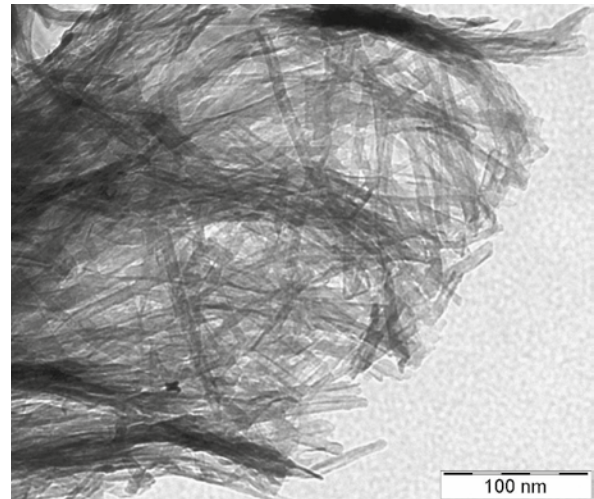
A fotokatalízisre széles körben alkalmazott  $TiO_2$ -nak egyik hátrányos tulajdonsága, hogy csak UV



5. ábra A  $TiO_2$  UV-Vis spektruma

tartományú elektromágneses hullámokkal (UV fény) gerjeszthető. Ezt mutatja a 5. ábrán látható ultraibolya-látható színekép: a 400-800 nm-es tartományban nincs fényelnyelés, az abszorbancia csak az UV tartományban (200 nm-től 400 nm-ig) emelkedik. Azonban mi azt a célt tűztük ki magunk elé, hogy katalizátorunk látható napfény hatására is képes legyen a szerves szennyezőanyagokat lebontani.

Ezt úgy tudjuk elérni, hogy a  $TiO_2$  kristályszerkezetét módosítjuk, hibahelyeket hozunk benne létre. Így már kisebb energiájú, nagyobb hullámhosszú elektromágneses sugárral is aktiválható lesz. Kísérleteinkben a  $TiO_2$  szerkezetébe kis mennyiségben N atomokat építettünk be, úgynevezett nitrogénnel dopolt titanát nanocsövet állítottunk elő.



6. és 7. ábra Titanát nanocső TEM (transzmissziós elektronmikroszkópos) felvételei

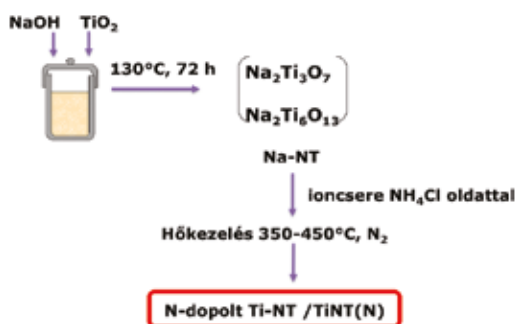


## Szintézis

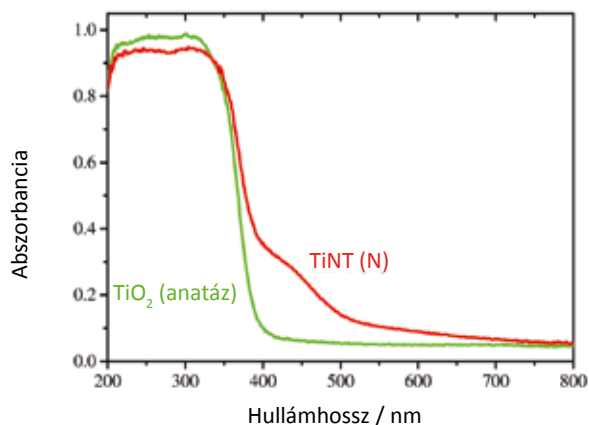
A kiindulási  $\text{TiO}_2$ -t tömény  $\text{NaOH}$  oldattal kevertük össze, majd az 72 órán át  $130^\circ\text{C}$ -on hermetikusan lezárt acél autoklávban tartottuk. A hidrotermális szintézis után nátrium-titanát nanocsöveket kaptunk ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ). Ennek az anyagnak a szerkezetét úgy kell elképzelni, mintha egy  $\text{TiO}_2$ -ból felépülő „sík” lap fel lenne tekeredve és az egymást fedő lapok között nátrium ionok helyezkednének el (6. és 7. ábra). Az előállított nanocsöveket  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oldattal ioncseréltük, vagyis a  $\text{Na}^+$  ionokat  $\text{NH}_4^+$  ionokkal helyettesítettük. Az utolsó lépésben az ammónium titanátot  $\text{N}_2$  gázban  $400^\circ\text{C}$ -on hőkezeltük. A hőkezeléskor az  $\text{NH}_4^+$  ionok elbomlottak, és egyidejűleg kis mennyiségben nitrogén atomok épültek be a  $\text{TiO}_2$  szerkezetében található oxigén atomok helyére. Így ún. N-dopolt titanát nanocsöveket állítottunk elő (8. ábra).



10., 11. és 12. ábra Hereaus fotokatalitikus reaktor



8. ábra A nitrogénnel dopolt  $\text{TiO}_2$  előállítása



9. ábra A kiindulási és az újonnan előállított, nitrogénnel dopolt  $\text{TiO}_2$  UV-látható spektrumai

Utólagos röntgen-pordiffrakciós és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálataink igazolták, hogy az előállított nitrogénnel dopolt nanocső anatóz kristályszerkezetű, azonban megőrizte csöves morfológiáját.

UV-látható spektrofotométer segítségével megmértük a kiindulási és a módosított anyagunk ultravioleta-látható spektrumát és a 9. ábrán látható szinképet kaptuk:

Jól megfigyelhető, hogy a nitrogénnel dopolt titanát nanocső abszorbanciája a látható fény tartományában 400 és 500 nm között jelentőset megnőtt.

## Fotokatalitikus tesztelés Hereaus fotokatalitikus reaktorban

A szintézis után megvizsgáltuk, hogy a kiindulási és a N-dopolt  $\text{TiO}_2$  milyen hatékonysággal képes lebontani vizes oldatban a 2,4,6-triklór-fenolt. A kísérletekhez Hereaus típusú cilindrikus üstreaktort használtunk (10., 11., 12. ábra).

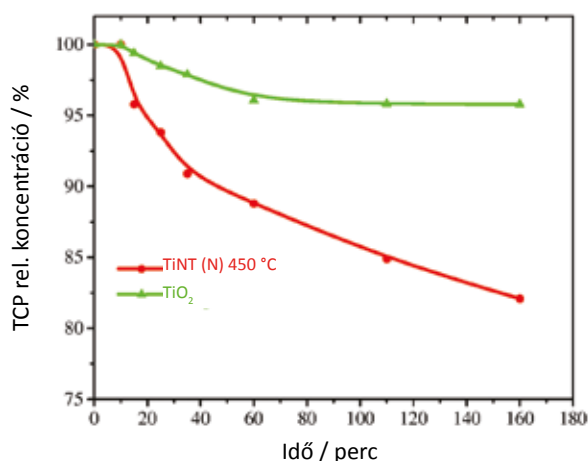
A reaktor közepén egy 150 W-os közepes nyomású, hűtőköpennyel ellátott higanygőzlámpa található. A hűtőköpenyen kívüli térben található az előzetesen ultrahanggal kezelt és állandóan kevertetett reaktáns elegy, amely tartalmazza a

TCP-t és a  $\text{TiO}_2$  katalizátort is. Hűtőközegként 1M-os  $\text{NaNO}_2$  oldatot használtunk. A higanygőzlámpa többféle hullámhosszúságú sugárzást bocsájt ki. A nátrium-nitrites hűtőközeg lehetővé teszi, hogy az UV sugárzást kiszűrjük és csak látható fényrel sugározzuk be a mintáinkat.

A 200 percen át tartó fotokatalitikus reakció alatt meghatározott időközönként mintát vettünk a reakcióelegyből. A stabil  $\text{O}_2$  koncentráció fenntartása érdekében folyamatosan oxigéngázt buborékolattunk át az oldatunkon.

## Eredmények

Az így kapott 10-10 minta TCP tartalmát folyadékromatográfiás vizsgálattal határoztuk meg. Az eredmények a 13. ábrán láthatók. Az ábra megmutatja, hogy a folyamat egy bizonyos pillanatában



13. ábra A TCP relatív koncentrációjának csökkenése az idő függvényében a kétféle vizsgált minta esetében

mekkora a klórfenol koncentrációja az eredeti koncentrációhoz képest. A kétféle megvizsgált (a kiindulási illetve a nitrogénnel dopolt)  $\text{TiO}_2$  katalizátor közül egyértelműen a módosított szerkezetű bizonyult hatékonyabbnak. A közönséges anatóz esetében azt figyelhetjük meg, hogy a bomlási folyamat már 80 perc után leáll (ekkor a relatív koncentráció 94% körül állandósul). Ezzel szemben a nitrogénnel dopolt  $\text{TiO}_2$  katalizátorral a relatív klórfenol-tartalom 160 perc körül már 83%-ra csökkent.

## Összefoglaló és következtetések

Tehát mit sikerült a kutatótábor alatt elvégeznünk, elérnünk?

- Megértettük a fotokatalitikus reakciók fontos-

ságát és egy bizonyos reakció mechanizmusát

- Tanulmányoztuk  $\text{TiO}_2$  tulajdonságait és szerkezeti módosításának lehetőségeit
- Összehasonlítottuk az újonnan előállított N-dopolt  $\text{TiO}_2$  fotokatalitikus tulajdonságait a kiindulási mintáival

Levonhatjuk azt a következtetést, hogy a szerkezeti módosítások segítségével sikerült olyan anyagot előállítanunk, amely látható fényrel is képes a szennyvizekben található mérgező klórfenolok lebontására.

## Köszönetnyilvánítás

A dolgozat keretén belül is szeretném megköszönni a segítséget témavezetőmnek Dr. Szegedi Ágnesnek, aki mellett a kísérletekben még közreműködött Erdei Csabáné és Badari Andrea Cecília is. Nem utolsó sorban köszönöm a MTA támogatását és persze Gabi néni (Lendvayné dr. Győrik Gabriella) segítségét, aki nélkül ez a tábor nem lett volna ilyen jól szervezett. Köszönöm szépen, hogy ott lehettem.

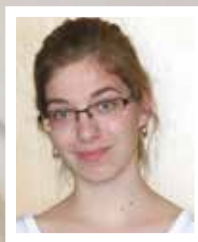
## Forrásjegyzék

- (1) Darányi Mária: Nanostrukturált vékonyrétegek előállítása és vizsgálata, Ph. D. értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Szeged, 2011
- (2) Hodos Mária: Titanát nanocsövek szintézise, jellemzése és egy lehetséges képződési modellje, Ph. D. Értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Szeged, 2007
- (3) M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas: Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 219-256
- (4) Szegedi Ágnes: F 61972 OTKA pályázat zárójelentése

## Képforrások

- (1) [http://index.hu/kulfold/2009/03/13/bezarjak\\_a\\_bajkal-tavat\\_szennyezo\\_uzemet/](http://index.hu/kulfold/2009/03/13/bezarjak_a_bajkal-tavat_szennyezo_uzemet/)
- (4) <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:2,4,6-Trichlorophenol-3D-balls.png>
- (6) Szegedi Ágnes: F 61972 OTKA pályázat zárójelentése

# Hulladék bútor pirolízise újrahasznosítás céljából



**Árva Bettina**

SZTE Ságvári Endre Gyakorló Gimnázium, Szeged

**Körömi István**

Péter András Gimnázium és Szigeti Endre Szakképző Iskola, Szeghalom

## Bevezetés

A mai modern társadalmunkban igen nagy mennyiségű hulladék képződik, és szinte minden szemétként kerülő tárgy több különféle anyag keveréke. A tudomány számára is kihívást jelent a feleslegessé váló többkomponensű, változatos összetételű anyagok újrahasznosítása, ártalmatlanítása. A hulladékok kezelésére számos eljárás létezik. A hulladékok mennyiségének csökkentésére a legelőnytelenebb eljárás a lerakás. Ennek számos környezeti kockázata van, mint például a talaj és talajvíz szennyezése. A lerakók által elfoglalt területek értéke csökken, további hasznosítása, rekultivációja költséges. A hulladékok



1. ábra Az általunk vizsgált szék

hasznosítása energetikai hasznosítással (elégetéssel) több szempontból előnyösebb a lerakásnál. A hulladékégetés során ugyanis csökken a hulladék mennyisége, és energiát is nyerünk. Ezek az előnyök azonban csak akkor érvényesülnek, ha korszerű, szűrőberendezésekkel ellátott hulladékégetőben történik a folyamat. A hulladékégetés hátránya, hogy értékes anyagok vesznek kárba, melyek újrahasznosíthatóak lennének. Környezetvédelmi szempontból a legelőnyösebb hulladékkezelési módszerek a mechanikai, és kémiai újrahasznosítási eljárások. A mechanikai újrahasznosítás során az anyag kémiai szerkezete nem változik meg. Ennek a módszernek az az előnye, hogy takarékoskodhatunk az energiaforrásokkal, a fosszilis nyersanyagokkal. Kémiai újrahasznosításnak olyan eljárásokat nevezünk, melyek révén az alapanyag(ok) kémiai szerkezete is megváltozik, átalakul. Ezek a hulladékkezelési eljárások lehetőséget nyújtanak a hulladékok vegyipari alapanyaggá vagy egyéb hasznosítható anyaggá alakítására. Ilyen módszerek pl. az ún. pirolízis is, mely hő hatására, inert atmoszférában történő hőbontást jelent. E folyamat során a kompozit anyagok, műanyagok, biomassza anyagok szétválogatás nélkül újrahasznosíthatóak, miközben szilárd, cseppfolyós és gáz halmazállapotú végtermékek képződnek. A hőbomlás általában 350-800 °C hőmérséklettartományban zajlik.

## Célkitűzések

A kutatótábor során szerettünk volna újrahasznosítási lehetőségekkel megismerkedni, közülük is elsősorban a pirolízissel. Ennek érdekében vizsgáltuk egy hulladékká vált bútor darab és annak összetevőinek a termikus tulajdonságait, és azonosítottuk a pirolízis során képződő jellegzetes hőbomlástermékeket.



## A vizsgált minta

Az általunk vizsgált minta egy 1975-ben készült szék volt (1. ábra). A széket először alkotórészeire szedtük, majd kiszámoltuk tömegszázalékos összetételét. A fém részeket (a váz, szögek, csavarok és tűzőkapcsok) a termikus mérések során nem vizsgáltuk. Amint azt az 1. táblázat mutatja a szék tömegének több mint 50%-át fém részek tették ki. A termikus vizsgálatok során felhasznált komponensek (faanyagok, textilek, szivacs) 81%-a fa, 10%-a textil és 9% szivacs volt.

**1. Táblázat.** Az általunk vizsgált szék komponensei és azok %-os mennyisége

Komponens	Tömegszázalékos összetétel	Tömegszázalékos összetétel a fémrészek kivételével
fém részek	54%	-
faanyag	18%	39%
farostlemez	19%	42%
fehér textil	1%	1%
piros textil	4%	9%
szivacs	4%	9%

## Mintaelőkészítés

A minták termikus vizsgálata igen kis mintamennyiségek felhasználásával történt. Annak érdekében, hogy a méréseink jól reprezentálják a széket, az egyes komponensekből kis mennyiségeket mérünk be az 1. táblázatban feltüntetett %-os összetétel szerint (2. ábra). A keverék mintát valamint a piros textilanyagot krio-őrléssel homogenizáltuk. A krio-őrleést úgy végeztünk, hogy a mintát tartalmazó edényt 196 °C-os folyékony nitrogénbe



**2. ábra** A szék összetételét reprezentáló minta



**3. ábra** A krio-malom

helyeztük, ezt követően pedig 5 percre a krio-malomba (3. ábra) tettük. Az egymás utáni hűtés-őrlés műveletsort ötször ismételtük meg. A későbbiekben az így kapott őrléménnyel (4. ábra) és az egyes székkomponensekkel végeztük a méréseket. Az őrléményeket, továbbá a szék többi komponensét két analitikai módszerrel vizsgáltuk.

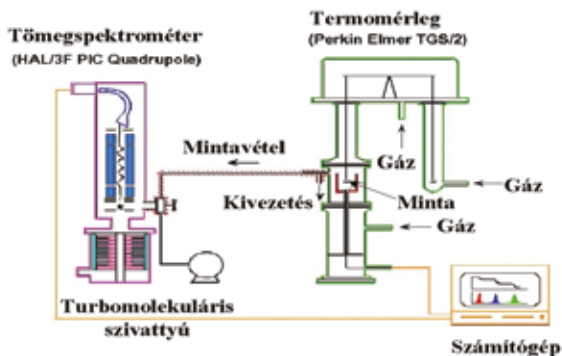
## Mérési módszerek



**4. ábra** Az őrlött minták

### 1. Termogravimetria-tömegspektrometria (TG-MS)

A biomassza anyagok, műanyagok és kompozitok többsége oxigénmentes atmoszférában a hőmérséklet emelésével elbomlik, ezáltal tömegük csökken. A TG-MS módszerrel ezt a tömegváltozást tudjuk mérni a hőmérséklet és az eltelt idő függvényében. A minta tömegcsökkenését az ún. termogravimetriás görbe (TG-görbe) mutatja, melynek deriválásával megkaphatjuk a bomlás sebességét jól szemléltető derivált görbét (DTG-görbe). A mérési adatokat a számítógép regisztrálja és ábrázolja.

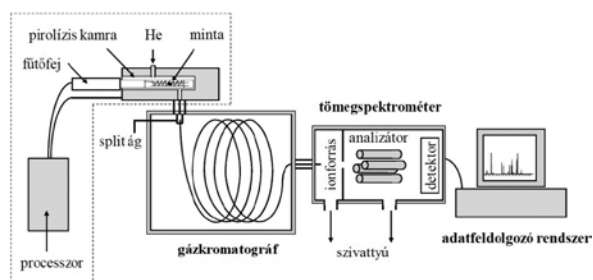


5. ábra A TG-MS készülék sematikus ábrája

A vizsgálandó mintákat a termomérleg platina-tálcájába mértük be, mely egy programozhatóan fűthető kemencetérbe nyúlik be (5. ábra). A bemért mintáink tömege a minták jellegétől függően 0,5-2 mg közt változott. A minták bemérése után a termomérleg kemencéjét egy órán át öblítettük Argon (Ar) vivőgázzal, ami biztosította az inert atmoszférát. Az oxigénmentes léghő a hőbontás szempontjából elengedhetetlen az oxidációs folyamatok elkerülésére. Lassú felfűtési programot alkalmaztunk (20 °C/ perc), és 800 °C-ig hevítettük a mintákat. A fűtés során a légneművé váló anyagok egy kapillárison keresztül a tömegspektrométerbe kerülnek. Ezzel a mérés technikával információt kaphattunk arról, hogy milyen hőmérséklettartományban megy végbe a minták bomlása, mennyi a visszamaradó szilárd maradék mennyisége és milyen termékek képződtek a hőbomlás során.

## 2. Pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria (pirolízis-GC/MS)

A pirolízis GC/MS egy analitikai pirolízis módszer. A pirolízis-gázkromatográf-tömegspektrométer fő részei a 6. ábrán láthatók. A mérések során vi-



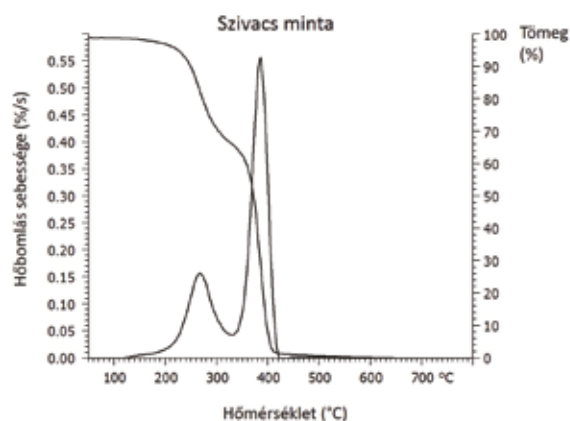
6. ábra A pirolízis GC/MS készülék sematikus ábrája

vőgázként héliumot alkalmaztunk, mely inert gáz, így nem reagál a mintával. A vizsgálandó mintát kvarccsőbe helyeztük, kvarcgyapottal lezártuk, és a pirolíziskamrába helyeztük. Ez a műszer a mintát

a kívánt hőfokra pillanatszerűen felmelegítette. A pirolízis során beállított hőfokot a TG-MS mérések alapján határoztuk meg. Olyan hőmérsékletet választottunk, melyen a TG-MS-ben a minta bomlása már végbement. A hőbomlásból származó illékony termékek a gázkromatográf oszlopára jutnak, ahol egymástól elválnak, majd a tömegspektrométerbe kerülnek. Ez utóbbi révén lehetőség nyílik a különféle vegyületek, molekulák, elemek azonosítására azok tömeg/töltés ( $m/z$ ) arányának mérésével.

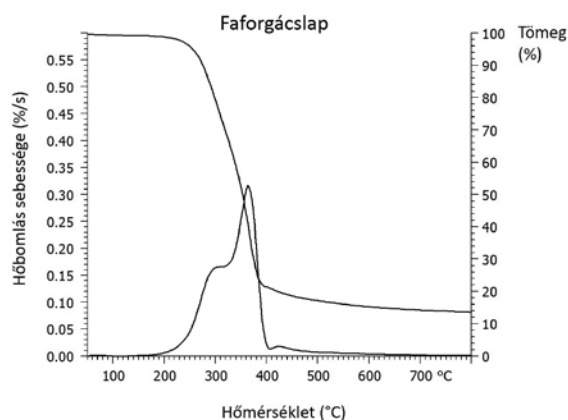
## Eredmények

A tábor során három TG-MS mérést végeztünk. A mintáink egy őrlött bútordarab, egy szivacs, és

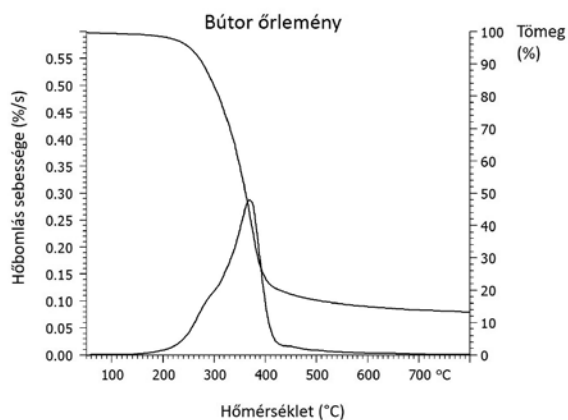


7. ábra A szivacs minta TG- és DTG-görbéi

egy faforgácslap darab voltak. Amint azt a 7. ábra mutatja, a szivacs hőbomlása 200 °C-on kezdődik, a hőbomlás maximális sebessége 386 °C-on van, a bomlás 420 °C-on ér véget, és szilárd maradék nem keletkezik. A faforgácslap és a bútórörmény bomlása is 200°C-on kezdődik és 500 °C-on fejeződik be (8. és 9. ábra). A maximális bomlásebességhez tartozó hőmérséklet értékében tapasztaltunk csak egy kis eltérést: a faforgácsé



8. ábra A faforgácslap TG- és DTG-görbéi



9. ábra A bútórörlemény TG- és DTG-görbéi

363 °C-on, az őrölt bútordarabé 369 °C-on volt. Mindkét esetben keletkezett szenes maradék: 13,6 és 13,3%-ban. Ezen adatok alapján tudtuk meghatározni a pirolízis-GC/MS során alkalmazott pirolízis hőmérsékletet, melyet egységesen 500 °C-nak választottunk.

Amint azt a fakeret, a farostlemez, a piros és a fehér szövet pirolízis kromatogramjai mutatják (10. ábra), ezen minták fő bomlásterméke a levoglükozán, mely a mintákban levő cellulózból képződik a pirolízis során. A fa minta fontosabb hőbomlástermékeit is azonosítottuk, s a termékösszetételt megvizsgálva megállapítottuk, hogy az keményfa volt. A textilminták kromatogramja alapján arra következtettünk, hogy azok nem műszálból készültek, hanem természetes eredetű szálak voltak. A szivacsminta pirolízis kromatogramján a poliuretánok jellegzetes hőbomlástermékeit azonosítottuk (pl.: TDI (toluol-diizocianát)).

Az őrölt bútordarab kromatogramján is a levoglükozán a legnagyobb intenzitású csúcs, a szivacs anyagából származó termékek mennyisége pedig igen kicsi. Ez az eredmény jó összhangban van a mintánk 1. táblázatban feltüntetett összetételével.

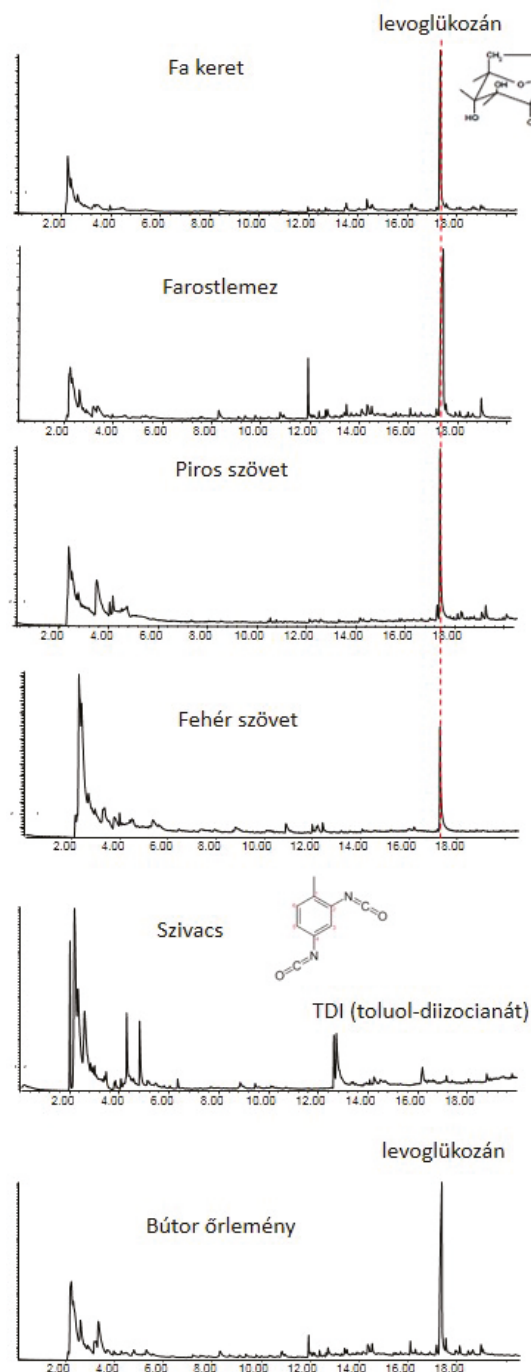
## Összefoglalás

A kutatótábor során megismerkedtünk két termoanalitikai módszerrel, és megvizsgáltuk egy hulladék bútorminta és komponenseinek hőstabilitását, termikus tulajdonságait, továbbá azonosítottuk a minták hőbomlása során képződő jellegzetes termékeket. Megállapítottuk, hogy a szék faanyagának és textil részeinek fő bomlásterméke a levoglükozán, mely a mintákban levő cellulózból képződik a pirolízis során, a szivacs rész pedig poliuretánból készült. A szék hőbomlása során nem képződött nagy mennyiségben olyan anyag, amely a környezetre, vagy az egészségre káros hatással

lenne. Amennyiben a képződő vegyületek további felhasználásra alkalmasak, akkor az ilyen hulladékok pirolízissel történő újrahasznosítása a jövőben sikeresen megvalósítható lesz.

## Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani témavezetőinknek Czégény Zsuzsannának, Bozi Jánosnak és Sebestyén Zoltánnak a sok segítségért és támogatásért, valamint Gabi néninek a törődésért.



10. ábra Az általunk vizsgált minták pirolízis kromatogramjai



# Polimer gélek kémiája



**Néder Anita Krisztina**

Boronkay György Műszaki Középiskola és Gimnázium, Vác

**Virágh Anna**

Vörösmarty Mihály Gimnázium, Érd

A tábori munkánk során a polimerekkel foglalkoztunk, megvizsgáltuk tulajdonságaikat különböző oldódási és duzzadási kísérletekben, valamint szerkezetüket és reakcióikat. Emellett modelleztük különböző polimer szerkezetek előállítását és újrahasznosítását.

A polimerek monomer egységek összekapcsolódásával létrejövő makromolekulák. Szerkezetük szerint lehetnek lineárisak, ahol a láncok nem ágaznak el, elágazók, ahol a láncok elágaznak és térhálósak, melyek végtelen láncokat alkotva kapcsolódnak össze, továbbá nem oldódnak oldószerben, csak megduzzadnak. A térhálós polimereknél beszélhetünk szerkezetileg fizikai és kémiai térhálóról is.



**1. ábra** Gumimacik oldódásának vizsgálata különböző oldószerben

## Fizikai térhálók vizsgálata

A fizikai térhálós polimerek vizsgálatával kezdtük a munkát, ehhez gumimacit és zselatint használtunk. Először különböző oldószer hatását figyeltük meg a fizikai térhálóra: gumicukrokra desztillált vizet, sósavat, kálium-hidroxid-oldatot, etanolt, tetrahidrofuránt, toluolt, n-hexánt és diklórmetánt öntöttünk, majd naponta megnéztük változásaikat, lemértük tömegüket. (1. ábra) (1.1

táblázat) A kísérlet során azt tapasztaltuk, hogy a poláris oldószerben megduzzadtak (később feloldódtak) a polimerek, és nőtt a tömegük is, míg az apoláris oldószer esetében nem találtunk változást. Egyedül az etanolba rakott gumimacit kivétel, mivel ebben az esetben tömegcsökkenést tapasztaltunk, amelyet az etanol erős vízelvonó hatása okozott. Az oldásvizsgálatot később zselatinnal is elvégeztük, ekkor is hasonló eredményre jutottunk.

**1.1 táblázat.** Gumimacik tömege az oldószerben, a napok függvényében

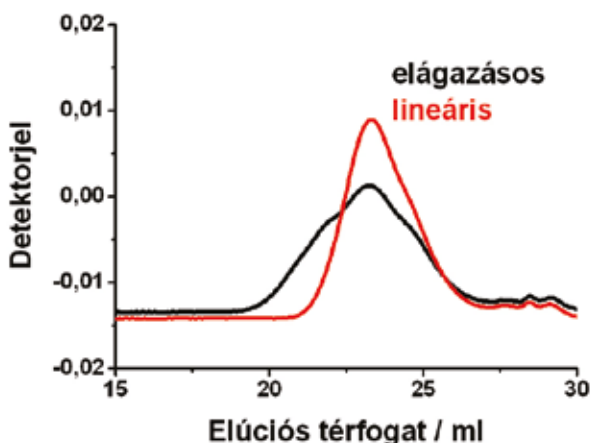
Oldószer	1. nap	2. nap	3. nap
deszt. víz	2,2905 g	6,0963 g	feloldódott
HCl oldat	2,2847 g	5,9743 g	feloldódott
KOH oldat	2,2913 g	5,7688 g	5,9761 g
etanol	2,2965 g	2,2865 g	1,4068 g
tetrahidrofurán	2,2886 g	2,2826 g	2,2807 g
toluol	2,2890 g	2,2881 g	2,2865 g
n-hexán	2,2995 g	2,2981 g	2,2979 g
diklórmetán	2,2942 g	2,2897 g	2,2876 g





4. **ábra** Az elkészült szerkezetű polimert alkotó Plexi: 1. lineáris, 2. elágazó, 3. térhálós

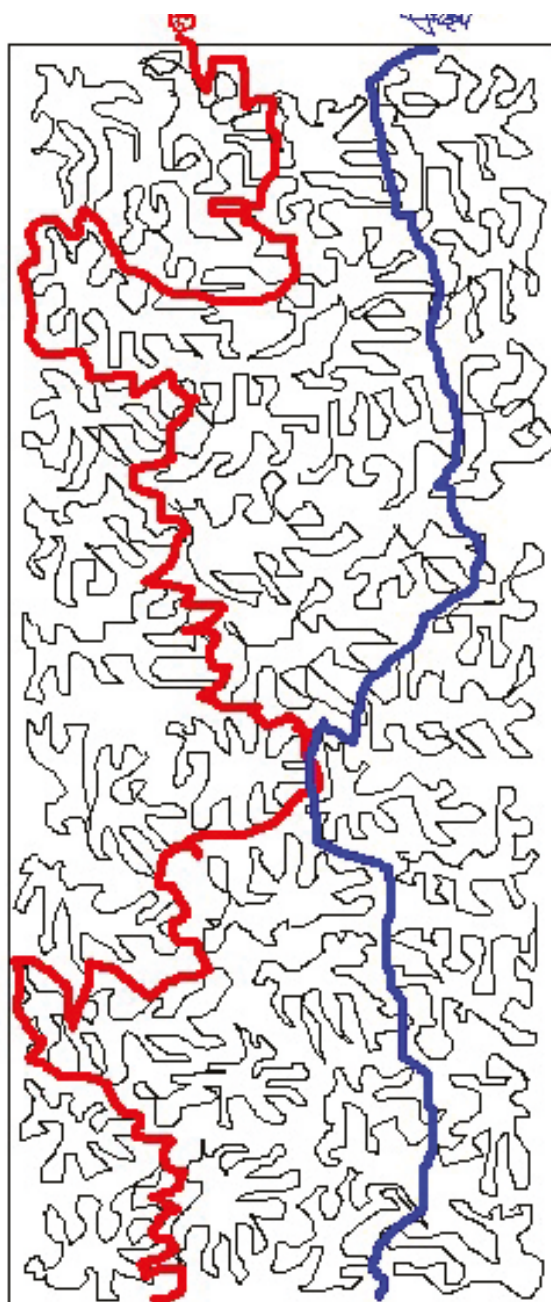
Ezután a polimerré alakításhoz toluolt használtunk oldószerként és azo-bisz(izobutironitril)-t iniciátorként. Mivel lineáris, elágazós és térhálós szerkezetű polimert is szeretnénk volna kapni, ezért az első üvegcsébe nem tettünk, a másodikba keveset és a harmadikba többet tettünk keresztkötőből. Keresztkötőként etilén-glikol-dimetakrilátot használtunk. Ezek után szárítószekrénybe tettük őket, mire a harmadik teljesen megszilárdult. Az elsőből és a másodikból a rotációs vákuum bepárlóval elpárologtattuk az oldószert. (4. *ábra*) Végül GPC (Gélpermeációs kromatográfia) vizsgálat alá vetettük az első és a második üvegcsében található polimert, amely igazolta, hogy az első a lineáris és a második az elágazós polimert tartalmazza. Az analízis alapja a molekulák moláris tömege, mert a különböző tömegű molekulák különböző idők alatt haladnak át a kromatográfiai oszlopokon. A kis molekulák minden pórusba be tudnak menni, szemben a nagy molekulákkal, ezáltal az utóbbiak hamarabb leérnek az oszlopon. (5. és 6. *ábra*) Látható, hogy az elágazós mintában többféle polimer lánc van, és a lineáris-hoz képest nagyobb molekulatömegűek.



5. **ábra** GPC vizsgálat eredménye

## Köszönetnyilvánítás

Hatalmas köszönet illeti témavezetőinket: Osváth Zsófiát, Pásztor Szabolcsot és Szabó Ákost, akik sokat segítettek és mindig bizalommal fordulhatunk hozzájuk kérdéseinkkel, továbbá gondoskodtak róla, hogy felejthetetlen legyen az az egy hét, melyet együtt töltöttünk. Mindannyian nagyon élveztük a tábort. Szeretnénk köszönetünket kifejezni az MTA TTK-nak a lehetőségért, hogy részt vehettünk a táborban; a tábor szervezőinek és Lendvayné Győrik Gabriellának, Gabi néninek a jó programokat, kitartást és gondoskodást.



6. **ábra** GPC vizsgálat menete, pórusok



# 8 HOZZÁJÁRULÁSOK

A kutatótábor létrejöttéhez a következő személyek járultak hozzá:

Ajler László	Nagyné dr. Naszályi Lívია
Badari Andrea Cecília	Najbauer Eszter Éva
Bátai-Konczos Attila	Osváth Zsófia
Dr. Bozi János	Dr. Pászti Zoltán
Bőőr Katalin	Pásztor Szabolcs
Börcsök Bence	Pávai Mária
Dr. Czégény Zsuzsanna	Podlaviczki Blanka
Dr. Demeter Attila	Prodán Miklós
Drotár Eszter	Rábai Mária
Erdei Csabáné	Rajnai Anna
Fegyverneki Dániel	Sebestyén Zoltán
Fekete Éva	Selmeczi Józsefné
Gergely Anita	Szabó Ákos
Gulyás László	Szabó Mónika
Dr. Hakkel Orsolya	Szabó Péter
Holzbauer Tamás	Szabó Tamás
Jámbor Mihályné	Szauer Judit
Janzsó Péter	Dr. Szegedi Ágnes
Dr. Jemnitz Katalin	Dr. Szentmihályi Klára
Kék Ildikó	Dr. Szépvölgyi János
Dr. Keszthelyi Tamás	Szigeti Mariann
Kiss Dóra Judit	Dr. Szigyártó Imola
Kránicz Andrea	Dr. Tolnai Gyula
Dr. Kudar Veronika	Dr. Tompos András
Lámfalusi Ferenc	Tóth Viola
Mezeiné Seres Ágota	Dr. Tóke Orsolya
Dr. Mihály Judith	Dr. Valyon József
Dr. Mohai Miklós	Dr. Veres Zsuzsanna
Dr. Monostori Katalin	Wágner Ottó

# 9

## TÁBORI ÉLET KÉPEKBEN











Magyar Tudományos Akadémia  
Természettudományi Kutatóközpont  
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67.  
Tel.: (1) 438 1130  
<http://www.ttk.mta.hu>

