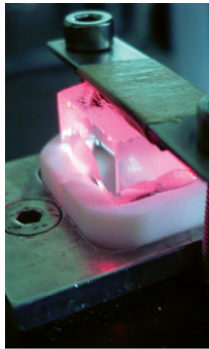
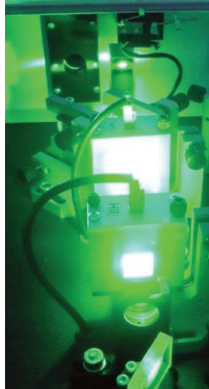
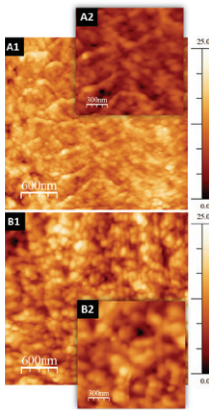
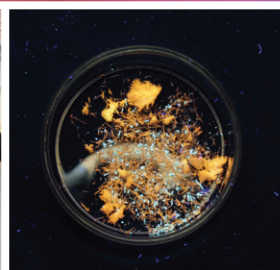
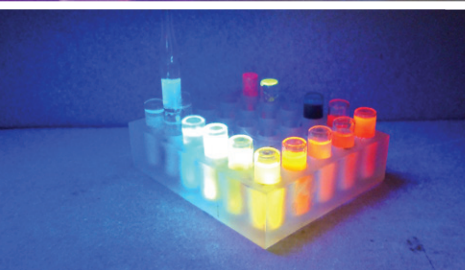
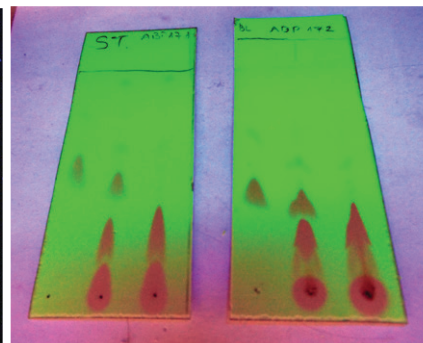
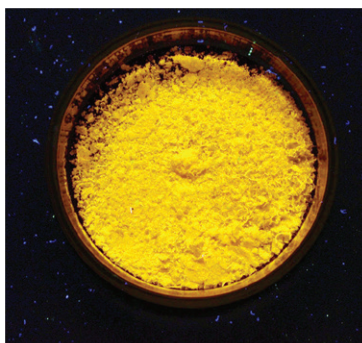


AKI kíváncsi kémikus nyári kutatótábor 2015



KRÓNIKA



AKI kíváncsi kémikus
nyári kutatótábor **2015**

KRÓNIKA

MTA Természettudományi Kutatóközpont

Felelős kiadó: Dr. Tompos András
Kiadja. MTA Természettudományi Kutatóközpont
1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.
Honlap: www.ttk.mta.hu/kutatotabor

Szerkesztő: Lendvayné dr. Győrik Gabriella
Borítótér és tördelés: Kovács János

Készült a Possum Kft gondozásában
Felelős vezető: Várnagy László
Tel.: + 36 209-345-318
e-mail: info@possumkft.hu
ISBN: 978-963-7067-32-7

Az „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábor a Magyar Kormány „A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű energiatárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása” és az MTA Természettudományi Kutatóközpont valamint a Bayer Hungária Kft. MSMS pénzügyi támogatásával jött létre.

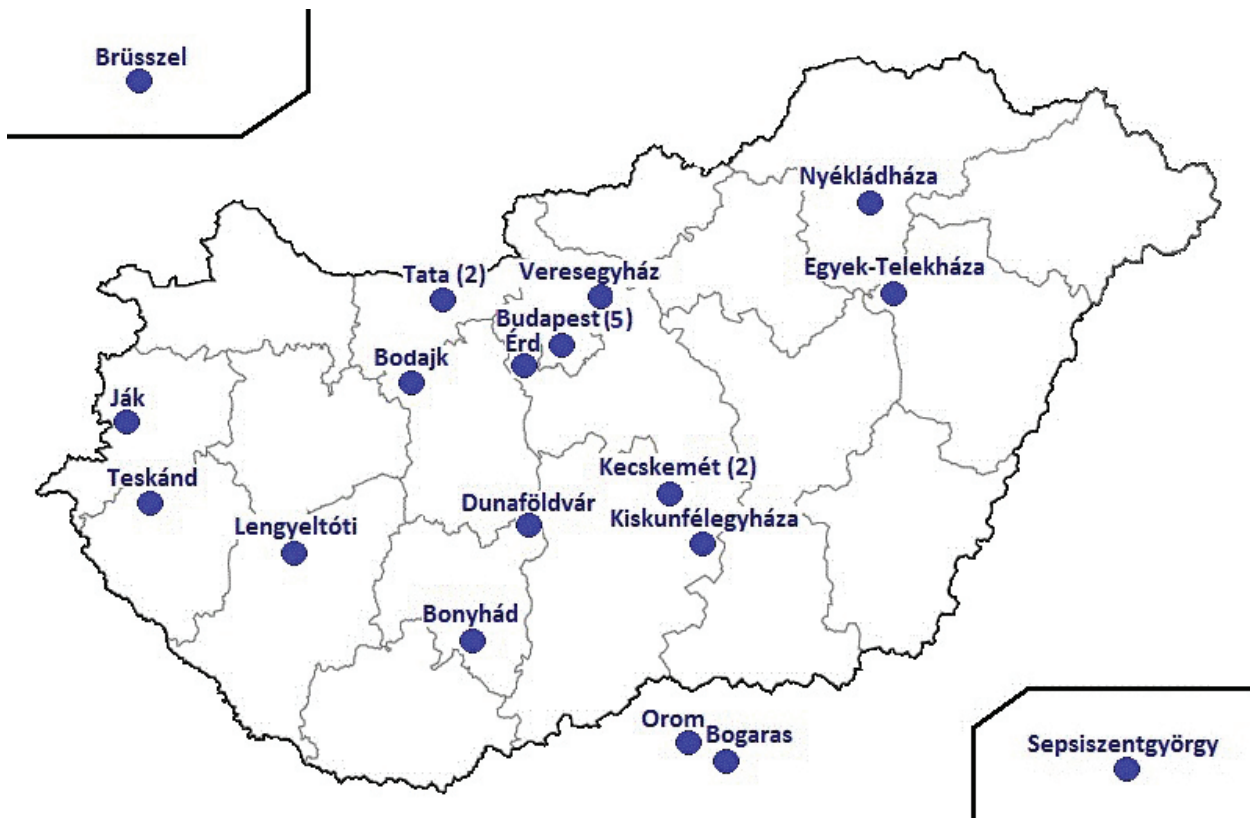


NEMZETI KUTATÁSI,
FEJLESZTÉSI ÉS
INNOVÁCIÓS ALAP
BEFEKTETÉS A JÖVŐBE



TARTALOMJEGYZÉK

	ELŐSZÓ	7
1	KÉMIAI KUTATÓTÁBOR 2015-BEN	6
2	RÉSZTVEVŐK	8
3	TÉMÁK / TÉMAVEZETŐK / DIÁKOK	10
4	PROGRAM	12
5	MINISZIMPÓZIUM	15
6	LABORMUNKÁBAN	16
7	DOLGOZATOK	
	<i>Borsodi Levente, Stenczel Tamás Károly</i>	
	Egy új szerves molekula előállítása	18
	<i>Damokos Kinga, Major Ábel, Sóti Márton</i>	
	Liposzómás gyógyszerhordozó rendszerek előállítása	24
	<i>Farkas Borbála, Kiss Laura, Szabó Katalin</i>	
	Hogyan épül fel a sejtmembrán?	30
	<i>Horváth József Áron</i>	
	Arany(I)-tartalmú óriásmolekulák	35
	<i>Csanády Lili, Engelbrecht Patrícia</i>	
	Tervezzünk és építsünk kristályokat	39
	<i>Fehértói-Nagy Lili</i>	
	Na-poliakrilát alapú szuperabszorbens polimerek vizsgálata	43
	<i>Bencsik Blanka, Pánczél József</i>	
	Gépkocsikban használt hidrogén tüzelőanyag-cellák	47
	<i>Ürmös Ádám</i>	
	Érzékelők a bolt polcáról - természetes szenzorok	51
	<i>Rediet Merra Tegegne</i>	
	How does the solvent affect the absorption and emission spectra of different type of paints?	57
8	HOZZÁJÁRULÁSOK	61
9	TÁBORI ÉLET KÉPEKBEN	62



ELŐSZÓ

A kutatótáborral a hét évvel ezelőtt megkezdett tehetséggondozó és pályaválasztást segítő munkánkat folytattuk. Az első öt évben a kutatóközpont korábbi, Pusztaszeri úti telephelye, majd 2014-től az MTA Természettudományi Kutatóközpont új, lágymányosi épülete adott otthont a kutatótáborunknak. Múlt évben a kutatási témák kiválasztásánál fontos szempont volt, hogy elkészült-e a téma művelésére szolgáló labor, alkalmas-e arra, hogy fogadja az ifjú kutatókat. Az idei táborunk szervezésekor ilyen kérdés már nem merült föl, hiszen több mint egy évvel a kutatócsoportok költözése után már minden műszer a helyére került, és rendben működtek a berendezések.



Ahogy már megszokhattuk, a kutatótábor most is alaposan felpezsdítette a kutatóközpont életét: 27 témavezető foglalkozott a 24 diák résztvevővel, és rajtuk kívül további 20 munkatárs járult hozzá, hogy a kutatótáborban töltött hét szakmai szempontból tartalmas, eredményes, emellett kellemes és élvezetes is legyen. A kutatótábor témáit a kutatóközpont két kémiai intézete, az Anyag- és Környezetkémiai Intézet, valamint a Szerves Kémiai Intézet adta. Mindegyik feladat folyamatban lévő kutatási projektekhez kapcsolódott, ezért a táborozó diákok a valódi kutatómunka nehézségeit és örömeit is megtapasztalhatták.

A korábbi évekhez hasonlóan a kutatótáborba az ország minden részéről, ezenkívül külföldről is érkeztek diákok, akiket a kémia szeretete hozott össze. A hasonló érdeklődés megkönnyítette, hogy a más-más háttérrel rendelkező diákok megismerkedjenek, megbarátkozzanak, és jó közösség jöjjön létre. Mindez jó alapot adott a közös munkának és az esti kikapcsolódásnak.

A kutatótáborban végzett labormunkát követően már otthoni feladatként a diákok írásba foglalták eredményeiket. Ezeket a dolgozatokat és a tábor eseményeit bemutató képeket szerkesztettük a jelen kiadványba, aminek olvasásához kellemes időtöltést kívánok a kutatótábor résztvevőinek, tanáraiknak, szüleiknek és diáktársaiknak!

Budapest, 2015. november

Dr. Tompos András
igazgató

1 KÉMIAI KUTATÓTÁBOR 2015-BEN



A hét évvel ezelőtt megfogalmazott céljaink közé tartozott, hogy kutatótáborral lehetővé tegyük, hogy a résztvevő diákok bekapcsolódhassanak a kutatóközpontunkban folyó kémiai tárgyú kutatásokba, közelebbről megismerhessenek valamilyen kémiai eljárást vagy anyagvizsgálati módszert, betekintést nyújtsunk kutatóközpontunk életébe, emellett segítünk a pályaválasztásukban.

A kutatótábor valójában csupán egy hétig tartott, de a diákok kutatótáborhoz kötődő tevékenységek köre nem korlátozódott a június vége és július eleje körüli napokra, hiszen jóval a tábor kezdete előtt, májusban írták a pályázataikat, a krónikába foglalt dolgozataikon pedig az utolsó simításokat októberben végezték. Ez alatt a közel fél év alatt olyan

tevékenységekkel ismerkedhettek meg, melyek hozzátartoznak a kutatók munkájához: pályázatot készítettek, laboratóriumi munkát végeztek, eredményeiket konferencián előadták, majd dolgozatot írtak. A pályázatírás kivételével 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 általában két diák dolgozott együtt. Megosztották a kísérleti munkát, közösen készítették az előadást és az esetek többségében a dolgozatot is.

A pályázatokban a diákok megjelölték, hogy a felkínált tizenkét téma közül melyekkel foglalkoznának legszívesebben, így a kutatótáborba felvételt nyert diákok mindegyike a kémia sok területe közül azon dolgozhatott, ami a legjobban érdekelte. Voltak, akik olyan molekulát állítottak elő, amely gyógyszer alapanyagként nyerhet felhasználást. Mások liposzómás gyógyszerhordozó rendszert alakítottak ki, amivel hatékonyabban, kevesebb mellékhatással juttatható be gyógyszer a szervezetbe. Hasonló alkalmazása lehetséges a makrociklusos vegyületeknek is, melyek belső üregébe kisebb molekulák rejthetők el. További témákban egyszerű modelleken keresztül vizsgálták, hogy hogyan épül fel a sejtmembrán, valamint orvosi diagnosztikai módszerhez alkalmazható fluoreszcens jelzővegyületeket állítottak elő. A nemesfémnél is értékesebb, különleges tulajdonságú aranytartalmú óriásmolekulát hozhattak létre, valamint olyan molekulákat, melyek valamilyen módon aktiválva képesek fényt kibocsátani. Ugyancsak az anyag és a fény kölcsönhatásával foglalkozott az a téma, amelyben fizikai-kémiai módszerrel tanulmányozták, hogy hogyan módosítja az oldószer a festékek fényelnyelő vagy fénykibocsátó tulajdonságait. Két diák egyszerű, boltban kapható termékek segítségével érzékelő felületeket alakított ki, melyeket természetes anyagokra és mesterséges élelmiszerszínezékekre is kipróbáltak. Más témákban a gépkocsikban is használt hidrogén tüzelőanyag-cellák felépítését tanulmányozták, megismerkedtek az óriásmolekulák csodálatos világával, továbbá célszerűen megválasztott kísérleti körülményeket alkalmazva más-más formájú és szerkezetű kristályokat állítottak elő, és meghatározták azok szerkezetét.

Amellett, hogy a résztvevő diákok a kutatótábor ideje alatt kémiai kísérleteket végeztek, megtanultak bonyolult műszereket kezelni és a méréseikből kapott adatokat kiértékelni, megpróbálták az eredményeiket értelmezni és azokból következtetéseket levonni. Mindezek után előadást készítettek, és a szakmai program utolsó napján egy konferencián bemutatták azt diáktársaik, a nagy számban megjelent régi kutatótáborozók és a munkahelyi közösség tagjai előtt.

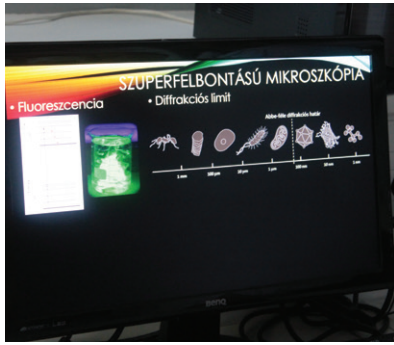
A tehetséggondozás mellett fontos feladatunknak tartjuk, hogy a diákok pályaválasztását is segítsük. Ebben a tevékenységben már ötödik éve azok a volt kutatótáborozóink is részt vesznek, akik ma már egyetemisták. Az idén is ellátogatott hozzánk hat volt kutatótáborozó, és meséltek egyetemeikről. A középiskolás táborozók láthatóan szívesen veszik át a náluk csak néhány évvel idősebbek tapasztalatait, emellett ezek az események erősítik a kutatótáborozók különböző évfolyamai közötti kapcsolatokat.

Az esti órákban sport program, kirándulások, társasjátékok segítették a diákokat abban, hogy a laborban töltött hosszú órák után kikapcsolódjanak, felfrissüljenek és megismerjék egymást. Két, jelenleg Budapesten élő, Indiából, illetve Etiópiából származó diáknak köszönhetően az első napi bemutatkozástól kezdve a tábor kétnyelvűvé vált. A hol angol, hol magyar nyelvű kommunikáció a legnagyobb természetességgel zajlott a diákok között.

Öröm volt látni, hogy a fővárosból, az ország távolabbi településeiről, a határon túli magyar lakta területekről és távoli országokból származó diákok milyen harmóniában tudtak együtt dolgozni és szórakozni.

Még sok hasonló kutatótábort kívánok magunknak!

Lendvayné dr. Győrik Gabriella
a kutatótábor szervezője



2 RÉSZTVEVŐK



Baglyas Márton

Bonyhádi Petőfi Sándor
Evangélikus Gimnázium,
Bonyhád



Damokos Kinga

Székely Mikó Kollégium,
Sepsiszetgyörgy, Románia



Beckwith Édua Lea

Kecskeméti Református
Gimnázium,
Kecskemét



Engelbrecht Patrícia

Tatai Református Gimnázium,
Tata



Bencsik Blanka

Bolyai Tehetséggondozó
Gimnázium és Kollégium,
Zenta, Szerbia



Farkas Borbála

ELTE Apáczai Csere János
Gyakorlógimnázium,
Budapest



Borsodi Levente

Mátyás király Gimnázium,
Fonyód



Fehértói-Nagy Lili

ELTE Apáczai Csere János
Gyakorlógimnázium,
Budapest



Chatterjee, Joy

American International School
of Budapest,
Nagykovácsi



Horváth József Áron

Bolyai János Gyakorló Általános
Iskola és Gimnázium,
Szombathely



Csanády Lili Zsófia

Deák Téri Evangélikus
Gimnázium,
Budapest



Kiss Laura

Katona József Gimnázium,
Kecskemét



Kiss Tímea

Neumann János Középiskola és
Kollégium,
Eger



Stenczel Tamás Károly

Gödöllői Török Ignác
Gimnázium,
Gödöllő



Major Ábel

Földes Ferenc Gimnázium,
Miskolc



Szabó Katalin

Eötvös József Gimnázium,
Budapest



Pánczél József

Kecskeméti Református
Gimnázium,
Kecskemét



Takács Péter György

Bonyhádi Petőfi Sándor
Evangélikus Gimnázium és
Kollégium,
Bonyhád



Papp Ábrahám

Ciszterci Szent István
Gimnázium,
Székesfehérvár



Tegegne, Rediet Merra

American International School
of Budapest,
Nagykovácsi



Pusztai Árpád

Vörösmatry Mihály Gimnázium,
Érd



Ürmös Ádám Andor

Ecole Européenne de Bruxelles
I Uccle,
Brüsszel, Belgium



Sóti Márton

Egészségügyi Középiskola,
Zenta, Szerbia



Vass Dorina

Zrínyi Miklós Gimnázium,
Zalaegerszeg

3 TÉMÁK / TÉMAVEZETŐK / DIÁKOK

Arany(I)-tartalmú óriásmolekulák

Marsi Gábor, *tudományos segédmunkatárs*

Jobbágy Csaba, *tudományos segédmunkatárs*

Horváth József Áron

Kiss Tímea

Egy új szerves molekula előállítása és jellemzése

Ábrányi-Balogh Péter, *PhD, tudományos munkatárs*

Szilágyi Bence, *tudományos segédmunkatárs*

Borsodi Levente

Stenczel Tamás Károly

Érzékelők a bolt polcáról – Természetes szenzorok

Pávai Mária, *tudományos munkatárs*

Paszternák András, *PhD, tudományos munkatárs*

Beckwith Édua Lea

Ürmös Ádám Andor

Fluoreszcens jelzővegyületek szintézise

Eördög Ádám, *egyetemi hallgató*

Kormos Attila, *PhD, tudományos munkatárs*

Pusztai Árpád

Vass Dorina

Gépkocsikban használt hidrogén tüzelőanyag-cellák felépítése

Gubán Dorottya, *tudományos segédmunkatárs*

Szabó Ervin, *PhD, tudományos munkatárs*

Bencsik Blanka

Chatterjee, Joy

Pánczél József

Hogyan épül fel a sejtmembrán? Egyszerű modellek előállítása és vizsgálata

Mihály Judith, *PhD, tudományos főmunkatárs*

Keszthelyi Tamás, *PhD, tudományos főmunkatárs*

Farkas Borbála

Kiss Laura

Szabó Katalin

How does a solvent affect the emission and absorption spectrum of different types of paint?

Demeter Attila, *az MTA doktora, tudományos tanácsadó*
Tegegne, Rediet Merra

Liposzómás gyógyszerhordozó rendszerek

Nagyné Naszályi Livia, *PhD, tudományos munkatárs*
Szigyártó Imola, *PhD, tudományos munkatárs*
Damokos Kinga
Major Ábel
Sóti Márton

Lumineszcens molekulák előállítása

Fegyverneki Dániel, *tudományos segédmunkatárs*
Molnár Dániel, *egyetemi hallgató*
Papp Ábrahám
Takács Péter György

Polimerek - Az óriásmolekulák csodálatos világa

Stumphauer Tímea, *tudományos segédmunkatárs*
Pásztói Balázs, *tudományos segédmunkatárs*
Bányai Kristóf, *tudományos segédmunkatárs*
Fehértói-Nagy Lili

Szupramolekulák kölcsönhatásának vizsgálata fénnel

Harangozó József, *tudományos segédmunkatárs*
Biczók László, *az MTA doktora, tudományos tanácsadó*
Baglyas Márton

Tervezzünk és építsünk kristályokat!

May Nóra, *PhD, tudományos főmunkatárs*
Gál Gyula Tamás, *tudományos segédmunkatárs*
Holczbauer Tamás, *tudományos segédmunkatárs*
Bombicz Petra, *PhD, tudományos főmunkatárs*
Csanády Lili Zsófia
Engelbrecht Patrícia

4 PROGRAM



Június 28., vasárnap

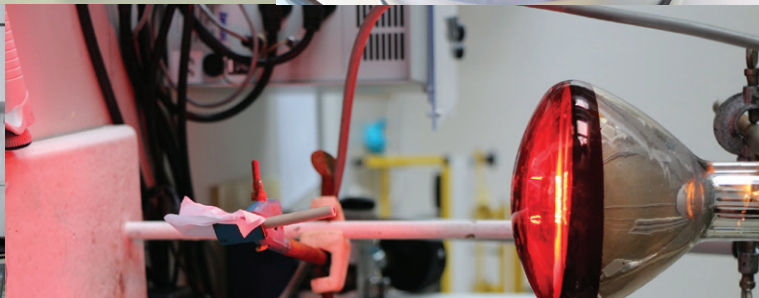
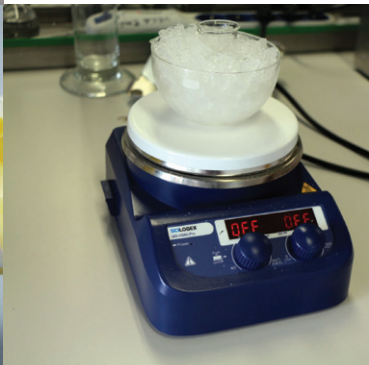
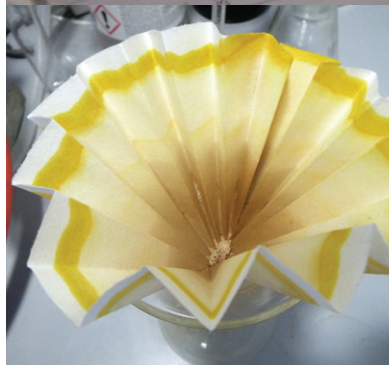
14:00 – 17:00 Diákok érkezése a kollégiumba
17:00 – 18:00 A táborral kapcsolatos megbeszélés
18:00 – 20:00 Játékos ismerkedés

Június 29., hétfő

9:00 Gyülekező a TTK portájánál
9:15 Kutatótábor megnyitó
Köszöntő: Dr. Tompos András igazgató
Ismeretterjesztő előadás: Nagyné Dr. Naszályi Livia:
Nanotechnológiai kaleidoszkóp
10:00 Csoportkép
10:15 Tűzvédelmi oktatás
11:00 Laborlátogatások
12:30 Ebéd
13:30 Munka a laborokban
16:50 Gyülekező a portán, séta az ELTE és a BME kampuszán,
hajókirándulás
19:00 Érkezés a kollégiumhoz
20:00 Volt kutatótáborozók, Janzsó Péter és Molnár Dániel mesélnek
a BME VBK-ról

Június 30., kedd

9:00 Gyülekező a TTK portájánál
9:10 Laborlátogatások
10:40 Munka a laborokban (közben ebéd)
15:50 Gyülekező a portánál, kirándulás a János-hegyre
20:00 Érkezés a kollégiumhoz



Július 1., szerda

9:00 Munka a laborokban (közben ebéd)
16:50 Gyülekező a portánál, utazás a kollégiumhoz
18:00- 20:00 Diákok-Témavezetők foci- és kosármeccs a kollégium stortpályáján
20:30 Volt kutatótáborozók, Szabó Diána és Somlyay Máté beszámolnak a Semmelweis Egyetem orvos- és gyógyszerész képzéséről

Július 2., csütörtök

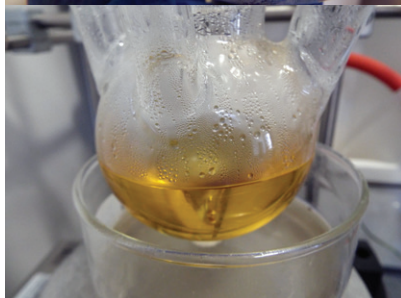
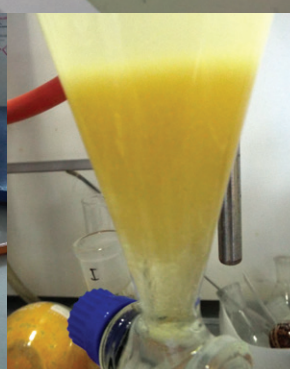
9:00 Munka a laborokban (közben ebéd)
16:50 Gyülekező a portánál, utazás a kollégiumhoz
19:00 - 20:00 Társasjáték: „Kémikusok más szerepben”.
Játékvezető: Dr. Paszternák András
20:00 - 21:00 Volt kutatótáborozók, Sulyok-Eiler Máté és Sütő Péter kedvcsináló előadása az ELTE kémia tanulmányokról

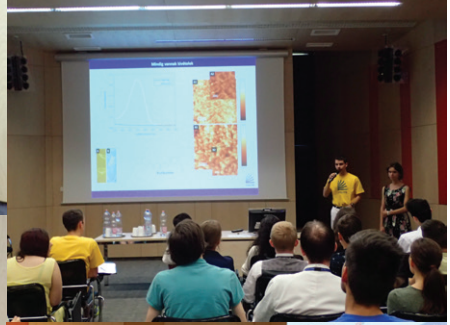
Július 3. péntek

9:00 Munka a laborokban (közben ebéd)
13:00 „AKI kíváncsi kémikus” Miniszimpozium a Diákok előadásaival
16:00 A kutatótábor Dr. Tompos András igazgató zárja
16:30 Fogadás a jelenlegi és volt kutatótáborozók, témavezetők és vendégeink részére
17:30 Távozás a kutatóközpontból a kollégiumba
20:00-22:00 Esti séta a Várban

Július 4., szombat

11:00-ig Diákok távozása a kollégiumból





5 MINISZIMPÓZIUM

Helyszín: MTA TTK Kutatóház földszinti előadóterem, Budapest, Magyar tudósok körútja 2.

Időpont: 2015. július 3. 13:00 – 16:20

13:00 – 13:05	<i>A miniszimpóziумot megnyitja:</i> Tompos András , igazgató, Anyag- és Környezetkémiai Intézet
13:05 – 14:20	Szerves- és biokémia szekció vezeti: Keszthelyi Tamás , tudományos főmunkatárs
13:05 – 13:15	Borsodi Levente és Stenczel Tamás Károly: Egy új szerves molekula előállítása és jellemzése
13:18 – 13:28	Pusztai Árpád és Vass Dorina: Fluoreszcens jelzővegyületek szintézise
13:31 – 13:41	Papp Ábrahám és Takács Péter György: Lumineszcens molekulák előállítása
13:44 – 13:59	Damokos Kinga, Major Ábel és Sóti Márton: Liposzómás gyógyszerhordozó rendszerek
14:02 – 14:17	Farkas Borbála, Kiss Laura és Szabó Katalin: Hogyan épül fel a sejtmembrán? Egyszerű modellek előállítása és vizsgálata
14:20 – 14:30	<i>Frissítő szünet</i>
14:30 – 15:54	Anyag- és környezetkémia szekció vezeti: Demeter Attila , tudományos tanácsadó
14:30 – 14:40	Horváth József Áron és Kiss Tímea: Arany(I)-tartalmú óriásmolekulák
14:43 – 14:53	Csanády Lili Zsófia és Engelbrecht Patrícia: Tervezzünk és építsünk kristályokat!
14:56 – 15:02	Fehértói-Nagy Lili: Polimerek - Az óriásmolekulák csodálatos világa
15:05 – 15:20	Bencsik Blanka, Joy Chatterjee és Pánczél József: Gépkocsikban használt hidrogén tüzelőanyag-cellák felépítése
15:23 – 15:33	Beckwith Édua Lea és Ürmös Ádám Andor: Érzékelők a bolt polcáról – Természetes szenzorok
15:36 – 15:42	Rediet Tegegne: How does a solvent affect the emission and absorption spectrum of different types of paint?
15:45 – 15:51	Baglyas Márton: Szupramolekulák kölcsönhatásának vizsgálata fénnnyel
15:54 – 16:20	Zárás és értékelés: Tompos András , igazgató, Anyag- és Környezetkémiai Intézet
16:20 – 17:00	<i>Büfé a volt és jelenlegi kutatótáborozó Diákok, Témavezetőik és Vendégeink részére</i>

6 LABORMUNKÁBAN





7 DOLGOZATOK

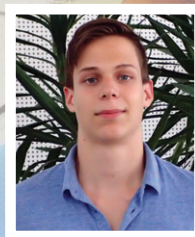
Egy új szerves molekula előállítása

Borsodi Levente

Mátyás király Gimnázium, Fonyód

Stenczel Tamás Károly

Gödöllői Török Ignác Gimnázium, Gödöllő

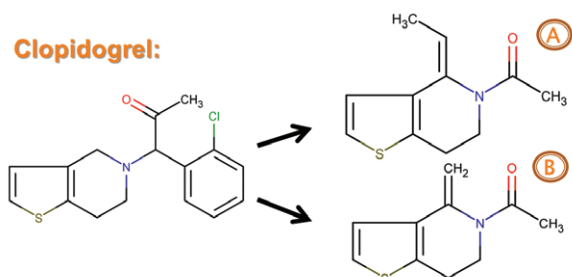


Bevezető

Az MTA Természettudományi Kutatóközpont Szerves Kémiai Intézetében részt vettünk egy egyhetes kutatómunkában, amely során egy 2009 óta generikus gyógyszer, a Clopidogrel két analóg vegyületének előállításával foglalkoztunk. A gyógyszer egy vérlemezke-aggregációt (véralvadást) gátló készítmény, amit többek között szívroham és agyvérzés megelőzésére használnak.

Két célvegyületet, az 1-(4-etilidén-6,7-dihidrotieno[3,2-c]piridin-5(4H)-il)etán-1-on (A) és az 1-(4-metilén-6,7-dihidrotieno[3,2-c]piridin-5(4H)-il)etán-1-on (B) vegyületeket szerettük volna létrehozni (1. ábra). Mivel a két vegyület előállítása nagyon hasonló volt, együtt dolgoztunk: Tamás az A vegyületet, Levente pedig a B vegyületet állította elő.

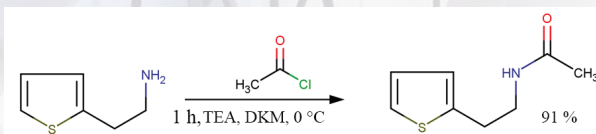
Clopidogrel:



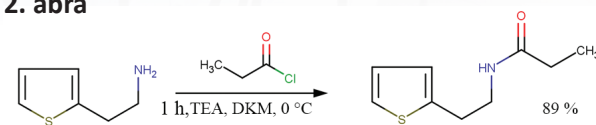
1. ábra

Kísérleti rész

Első lépésben a 2-(tiofén-2-il)etilamin acilezését végeztük el diklórmetánban 0°C-on acetil-kloridot (2. ábra) és propionil-kloridot (3. ábra) alkalmazva. A savklorid teljes mennyiségének becsepegését követően (fél óra) vékonyréteg-kromatográfiával (VRK) követtük a reakciót, ami a kiindulási anyag és a termék UV-aktivitása miatt volt egyszerű. Miután a kiindulási anyag elfogyott, a reakciókat feldolgoztuk: a szerves fázist vízzel kétszer extraháltuk, majd MgSO_4 -on szárítottuk. Gravitációs



2. ábra

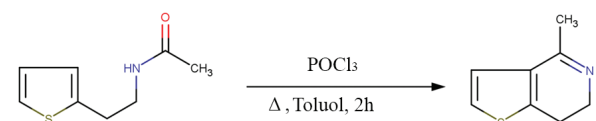


3. ábra

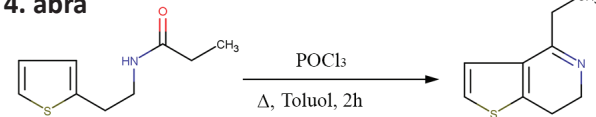
szűrést követően az oldószert rotációs vákuumbepárlón távolítottuk el. Mindkét acilezőszer esetén kiváló termeléssel kaptuk meg a kívánt termékeket.

A termékek szerkezetvizsgálatát ^1H és ^{13}C NMR spektroszkópia segítségével végeztük, amikor is sikerült beazonosítani a várt vegyületekben található hidrogén és szén atomokat.

Második lépésben az acilezett származékokat Bischler-Napieralski reakció körülményei között toluolban forraltuk két órán keresztül POCl_3 jelenlétében (4. és 5. ábra).

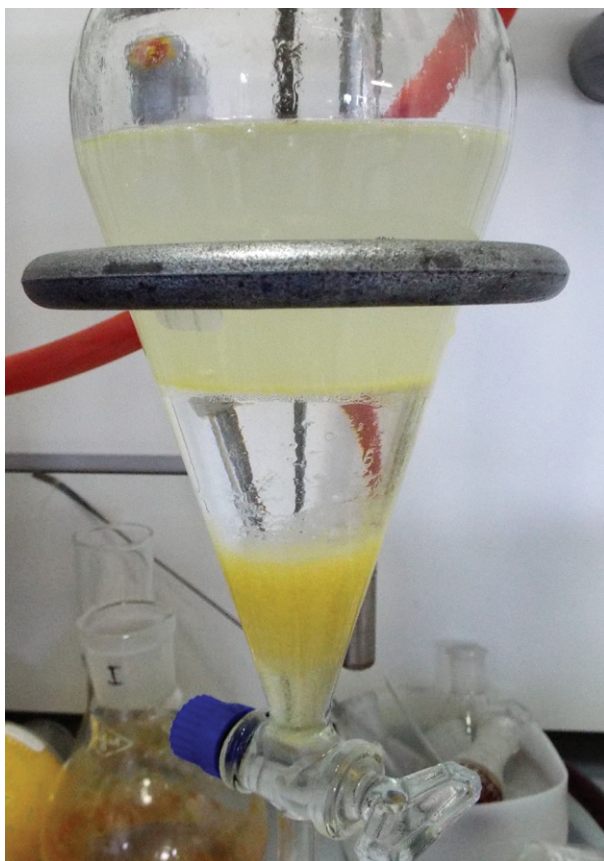


4. ábra



5. ábra

A feldolgozás során egy érdekes jelenséggel találkoztunk. Amikor vízzel mostuk a reakció-elegyet, négy fázis volt jelen egyszerre a választótölcsérben (6. ábra). Fentről lefelé: vizes, szerves, vizes és szerves együtt buborékos formában és legalul megint szerves. Természetesen idővel a buborékos



6. ábra

fázis eltűnt, és két fázis maradt.

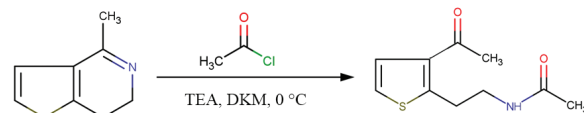
Feldolgozás után barnás színű folyadékokat kaptunk, melyekről az NMR mérések alapján megállapítottuk, hogy azok a kívánt gyűrűzárt termékek. A reakciók jó kitermeléssel mentek végbe.

A következő lépésben mindketten acetyl-klorid segítségével próbáltuk acilezni az előző reakciónk termékét diklórometánban 0 °C-on. 30 perc elteltével folyadék kromatográfia – tömegspektrometria (LC-MS) méréssel vizsgáltuk a reakciókat. Az LC-MS eredmények alapján az egyik esetben (7. ábra) egy mellékreakció is végbement az acilezés után, mely felnyitotta a korábban bezárt gyűrűt, a másik esetben csak részben ment végbe a mellékreakció, így a kívánt terméket is sikerült izolálnunk a melléktermékkel közel azonos kitermeléssel (8. ábra). Ez utóbbinál a két terméket folyadékkromatográfia módszer alkalmazásával választottuk el egymástól, és a szerkezetüket NMR méréssel igazoltuk. Az első esetben tapasztalt gyűrűfelnyílás miatt a sikertelen reakciót megismételtük ecetsavanhidrid alkalmazásával is inert atmoszféra (argon védőgáz) mellett (9. ábra). Ezzel kiküszöböltük a mellékreakciónak kedvezményező körülményeket, viszont az ecetsavanhidrid kisebb reaktivitása miatt hosszabb reakcióidőre, egy éjszakára volt szükség a reakció teljes végbemeneteléséhez. A feldolgozás és tisztí-

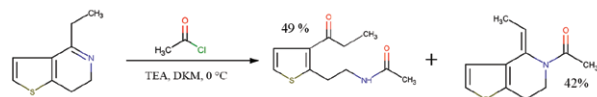
tási lépések után nagyjából 70%-os kitermeléssel sikerült izolálni a várt termékeket, melyek a szerkezetvizsgálat alapján megfelelőek voltak.

Összefoglalás

A kutatótáborban megismerkedhettünk a preparatív szerves kémiai munkával, illetve a munka

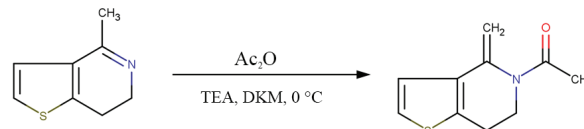


7. ábra



8. ábra

során használt analitikai és szerkezetvizsgálati módszerekkel is. Megtudhattuk, hogy mit csinál egy szerves kémia területén dolgozó kutató, beláthattunk a munka szépségébe, ami a pályaválasz-

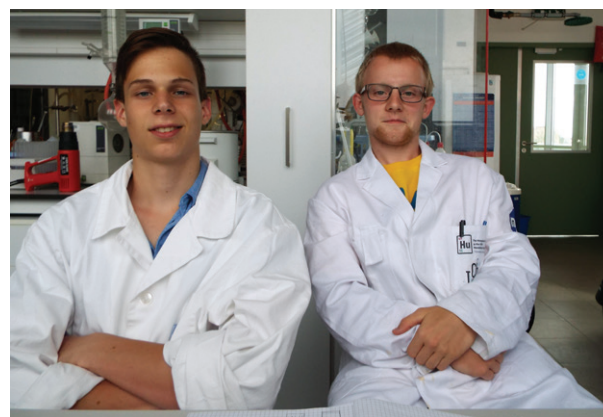


9. ábra

tásunkban sokat tud segíteni. Ezen felül sikeresen végrehajtottuk egy-egy új molekula több lépéses szintézisét és az ahhoz tartozó kvalitatív és kvantitatív feladatokat.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük az egész heti mentorálást és a sok érdekes új ismeretet dr. Ábrányi-Balogh Péternek és Szilágyi Bencének, továbbá köszönettel tartozunk MTA TTK-nak és különösképpen Lendvayné dr. Györik Gabriellának a tábor megszervezéséért és lebonyolításáért.



Lumineszcens molekulák előállítása

Papp Ábrahám

Ciszterci Szent István Gimnázium, Székesfehérvár

Takács Péter György

Bonyhádi Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium és Kollégium, Bonyhád



Bevezetés

Az idei évben nagyon sokat foglalkoztunk a kémiával, főleg a versenyek kapcsán. A nyár közeledtével elhatároztuk, hogy a nyáron is igyekszünk foglalkozni ezzel a tudományterülettel. Nyár végével pedig már elmondhatjuk, hogy életünk eddigi legjobb tábora volt az AKI Kíváncsi Kémikus Kutatótábor. A táborra való pályázaskor három témára kellett pályáznunk, mindketten a Lumineszcens molekulák előállítását jelöltük meg első helyen, és szerencsére ezt a témát sikerült is megkapnunk.

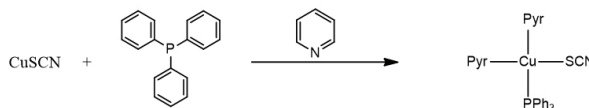
A témánk

A lumineszcencia a fény keletkezésének egyik formája: a nem termikus eredetű fénykibocsátás, azaz a hideg fény jelensége. A lényege az, hogy egy gerjesztett rendszer látható fény kibocsátása (emissziója) során adja le az energiáját, és így tér vissza az alapállapotába. Rengeteg fajtája van a lumineszcenciának, melyeket a gerjesztés típusa szerint csoportosíthatunk. Így beszélhetünk fotolumineszcenciáról, szonolumineszcenciáról, radiolumineszcenciáról, mechanolumineszcenciáról és még sok másról. A táborban eltöltött idő alatt a tribolumineszcenciával és a kemilumineszcenciával ismerkedhettünk meg közelebbről.

A kutatás

A hetet két nagy részre osztottuk fel. Az első részben a tribo-, majd a második részben a kemilumineszcenciával foglalkoztunk. A tribolumineszcencia jelensége során egy anyag dörzsölés, karcolás vagy törés hatására fényt emittál. A jelenség bemutatásához két átmenetifém komplexet állítottunk elő, melyek kék, illetve piros fényt bocsátanak ki. A kemilumineszcencia jelensége során kémiai reakció következtében történik a gerjesztés, így a reakció fényt bocsát ki működés közben. Heti munkánk

során a világító karkötőkhöz hasonló festékanyagot állítottunk elő, melyeket oxalil-kloriddal és hidrogén-peroxiddal keltettünk „életre”.



1 ábra

Heti munkánk

Munkánkat a tribolumineszcens kristályok előállításával kezdtük. Az első napon $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{py})_2(\text{PP-h})_3]$ -ot (réz-dipiridino-trifenilfoszfino-tiocianátot) gyártottunk. Kimértük a szükséges alapanyagokat, réz-tiocianátot és a trifenil-foszfint, majd 5 ml piridinben feloldottuk őket, és 70-80 fokra melegítettük az oldatot, ezután 3 órán át hagytuk lassan bepárolódni az elegyet (1. ábra), hogy minél

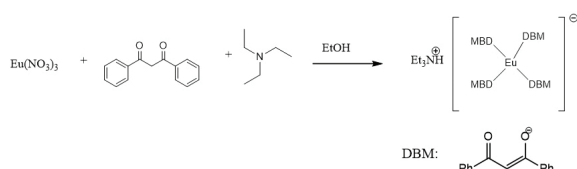


2 ábra Extrahálás közben

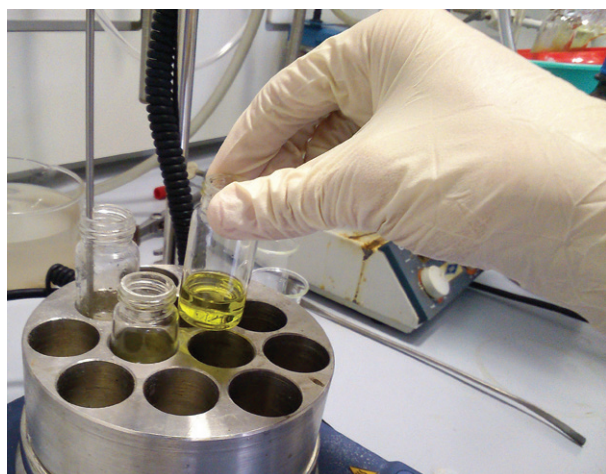
nagyobb kristályokat kapjunk. A második napon megtisztítottuk a réz kristályunkat egy kevés toluollal, ezzel el is készítettük az első anyagunkat. Áttértünk az eurórium komplexünk előállítására. Eurórium-trisz(2,2,6,6)-tetrametil-3,5-heptadiónból egy kevés salétromsavval eltávolítottuk az oldalláncokat, majd diklórmetánnal extraháltuk őket, ezután bepárlással eltávolítottuk az $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -ról a vizet (2. ábra).

Megtisztítottuk az $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -ot, aztán trietil-ammóniummal, dibenzoilmetánnal és etanollal újabb oldatot készítettünk, majd megint felmelegítettük 80 fokra, egy órát állni hagytuk (3. ábra, 3.1 ábra) és a nap végén egy kettős falú folyékony nitrogén tárolására alkalmas Dewar-edénybe tettük, hogy lassan lehűljön, és szép kristályokat kapjunk. A keletkező sárga kristályokat szűrővel tudtuk kinyerni (4. ábra).

Ezután elkezdtünk a kemilumineszcenciával foglalkozni, azon belül is az antracén alapú festékek készítésével. Elsőként 9,10-bisz-fenilacetilén-antracént szintetizáltunk. A gömblombikjainkat egy hőpisztollyal felmelegítettük, majd argon gázt vezettünk beléjük, hogy így biztosítsuk az inert atmoszférát a reakció végbemeneteléhez. Kimértük, majd összeöntöttük az alapanyagainkat. Ebben a reakcióban a Sonogashira keresztkapcsolási reak-



3 ábra

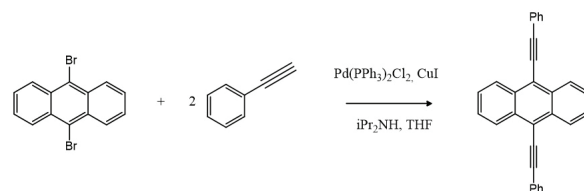


3.1 ábra Bepárlás előtt

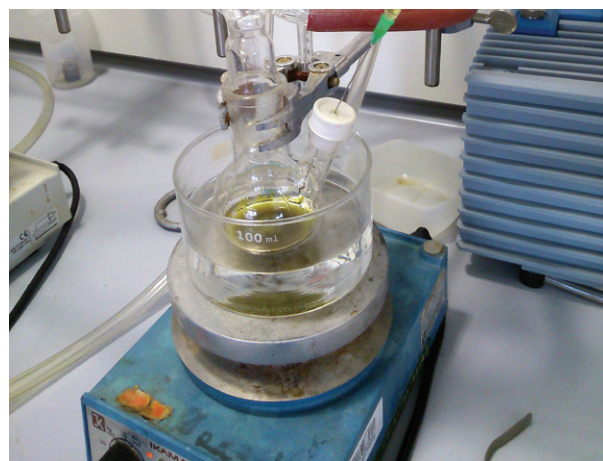


4. ábra A tisztított Eurórium kristályaink

ciót alkalmaztuk. 9,10-dibróm-antracént, palládium-bisztrifenilfoszfin-dikloridot ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$) és egy kevés réz(I)-jodidot (CuI) feloldottunk abszolútizált tetrahidrofuranban, majd szintén száraz diizopropil-amint öntöttünk a rendszerbe, majd felfűtöttük 80 fokra. Egy szép sárga oldatot kaptunk, melyhez szeptumon keresztül csepegtettük a fenilacetilént (5. ábra, 5.1 ábra). Itt nagyon óvatosnak kellett lennünk, ugyanis a szakirodalom szerint, ha egyből hozzáadtuk volna a fenilacetilént, akkor egy robbanóanyagot kaphattunk volna festék helyett, aminek sem mi, sem a témavezető-



5. ábra



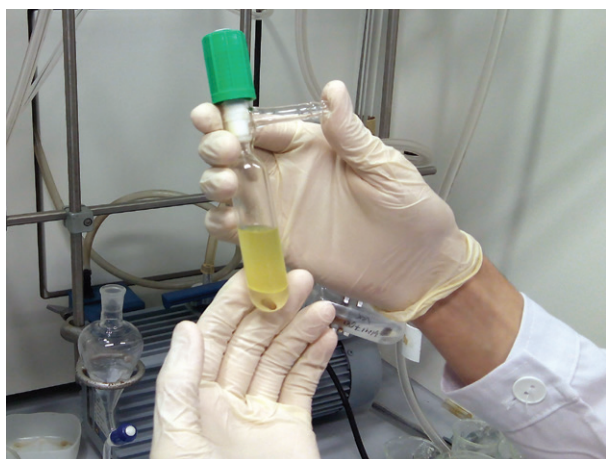
5.1 ábra A fenil-acetilén hozzáadásakor

ink nem örültek volna. Emiatt aztán lassan csepegtettük hozzá a reagenst egy tű segítségével. Míg csepegtettünk, addig sem unatkoztunk, témavezetőnk beszámolt a jelenlegi kutatásáról, és röviden elmagyarázta nekünk, hogyan is mérjük egy Lewis-sav erősségét egy konjugált aldehid segítségével, és milyen témákon dolgozik éppen.

Félretettük a Sonogashira keresztkapcsolási reakciónkat, majd előkészítettük a másik festékünk előállítását. Ehhez Suzuki keresztkapcsolási reakciót kellett elvégeznünk, amit egy bombában hajtottunk végre (6. ábra). Ez vegyész nyelven egy nagyon vastag falú üveg kapszulát jelent, melyben a szokásosnál nagyobb nyomáson is el tudjuk végezni a reakciókat. Miután elővettük a bombákat, hőpisztollyal felmelegítettük őket, majd nitrogén gázt vezettünk bele, hogy inert körülményeket biztosíthassunk a reakciónk számára. Ezek után bemértük a megfelelő alapanyagokat: 9,10-dibrómantracént, fenilboronsavat, palládium-tetrakis(trifenilfoszfint

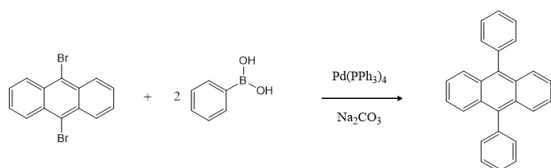
Amíg a reakciók lejátzódtak, az előző nap végbement Sonogashira reakció utómunkálataival kezdtünk foglalatoskodni. A lombikjainkat felhelyeztük egy rotációs, vákuumdesztillációs készülékre, amivel bepároltuk az oldószert, majd vékonyréteg kromatográfiával ellenőriztük reakciónk hatásfokát. A vizsgálat során kiderült, hogy nemcsak a tiszta végterméket sikerült előállítani, hanem egy másik olyan vegyületet is, amely kemilumineszcens tulajdonságokkal rendelkezik, csak más színű fényt emittál az oxalátos reakcióban, mint az eredetileg előállítani tervezett 9,10-bisz-feniletinil-antracén. Az előállított anyagunk eredetileg zöld fénnel világított volna, de a szennyeződés miatt később kék szín jelent meg. A jelenség igen látványosnak bizonyult, ezért tisztítás nélkül is alkalmaztuk az anyagunkat.

A negyedik napon minden reakciót sikerült befejeznünk. A Sonogashira-reakció elemzését ezen a napon tudtuk teljesen lezárni, és befejeztük a Suzu-

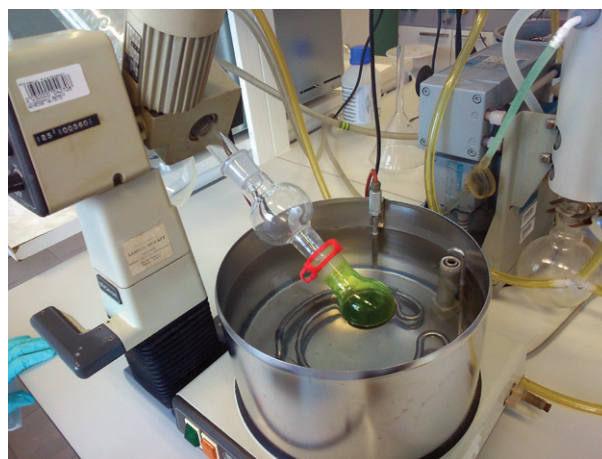


6. ábra Ilyen egy „bomba”

[Pd(PPh₃)₄], nátrium-karbonátot és egy kevés vizet. A szerves vegyületeket toluolban és tetrahidrofuránban oldottuk fel, a nátrium-karbonátot pedig vízben. A bemérések után a bombákba keverőbákát tettünk, majd felmelegítettük őket 85°C-os hőmérsékletre. Ez a reakció a palládium katalizátor nélkül vagy csak nagyon hosszú idő alatt vagy egyáltalán nem ment volna végbe, azonban így csak hat órát vett igénybe a folyamat (7. ábra).



7. ábra



8. ábra Bepárlás

ki-reakciót. A reakció nyers termékét bepároltuk (8. ábra), majd a terméket szilikagéles oszlopon elválasztottuk a nemkívánatos anyagoktól. Az oszlopon diklórmetánnal mostuk át az anyagot, és közben vékonyréteg kromatográfiával ellenőriztük, hogy az anyag áthaladt-e a szilikagélen. Ezzel közben a hatásfokra is tudtunk következtetni. Ez a reakció a Sonogashirával ellentétben nagyobb hatásfokkal ment végbe. Bepárlás után oxalil-kloridos próbával ellenőriztük, hogy a keletkezett 9,10-difenil-antracén emittálja-e a kék fényt. A kísérlet sikerrel járt, így ezek után elkezdhattunk készülni a másnapi miniszimpóziumra.

Az utolsó nap délelőttjén elvégeztük az utolsó simításokat a prezentációnkon, majd előkészítettük az



9-12 ábra A bemutató előtti előkészületek

előadás alatt bemutatandó kísérleteinket. Az előadásán bemutattuk az összes általunk elkészített vegyületeket, és az általuk keltett fényjelenségeket is prezentálni tudtuk (9. – 12. ábra).

Eredmények

A kutatótábor igényes és jól felszerelt környezetben eltöltött egy hét alatt megtanulhattuk a szerves kémiai szintézis néhány alapvető eszközét, módszerét és körülményét. Az előállított anyagokon keresztül megismerhettük a lumineszcencia két alapvető fajtáját, és tanulmányozhattuk az anyagok tulajdonságait, sőt, a Sonogashira-reakcióban még új anyagot (a képződött szennyeződést) is sikerült felfedeznünk.

Jövőbeli tervek

Az eltöltött hét megszeretette velünk a kutatók életét, és úgy döntöttünk, hogy a kémia területén szeretnénk továbbtanulni. Érdekes lenne folytatni a kutatásunkat, mert úgy érezzük, hogy ez az egy hét kevés idő volt ennek a témának a részletes kifejtésére.

Köszönjük mind az MTA TTK vezetésének a lehetőséget, hogy a táborban részt vehettünk, mind Lendvayné Győrik Gabriellának (Gabi néni) a nagyszerű tábor megszervezését, és legfőképp a témavezetőinknek, Fegyverneki Dánielnek és Molnár Dánielnek, hogy egész héten foglalkoztak velünk (13. ábra).



13 ábra A csapat

Liposzómás gyógyszerhordozó rendszerek előállítása

Damokos Kinga

Székely Mikó Kollégium, Sepsiszetgyörgy, Románia

Major Ábel

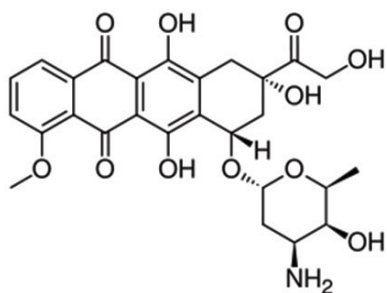
Földes Ferenc Gimnázium, Miskolc

Sóti Márton

Egészségügyi Középiskola, Zenta, Szerbia



A nanotechnológia napjainkban igen sok területen fellelhető, így a gyógyászatban, azon belül pedig a rákgyógyításban is. Meglátásunk szerint a liposzómás gyógyszerhordozók nagy szerepet töltenek be, illetve fognak betölteni a gyógyszer- és kozmetikai iparban, hiszen rengeteg pozitív tulajdonsággal rendelkeznek mind a „hagyományos” gyógyszerformákkal, mind az „egyszerű” szépségügyi szerekekkel szemben. Megeshet, hogy a jövő általános gyógyszerformája ez lesz. Ahogy elindultunk a főzetektől, forrázatoktól és oldatoktól a pirulák, kúpok, majd tablettafélék és kapszulák világába, úgy léphetünk át a modern liposzómás nano-gyógyszerhordozók idejébe.



1. ábra A doxorubicin képlete

A rákos megbetegedések ellen alkalmazható, első PEGilált (polietilén-glikolt tartalmazó) liposzómás készítményt, a doxorubicin-hidrokloridot 1995-ben szabadalmaztatták az Egyesült Államokban, és Caelyx néven került forgalomba.

A hétre kitűzött célunk - ha szabad ilyen nagy

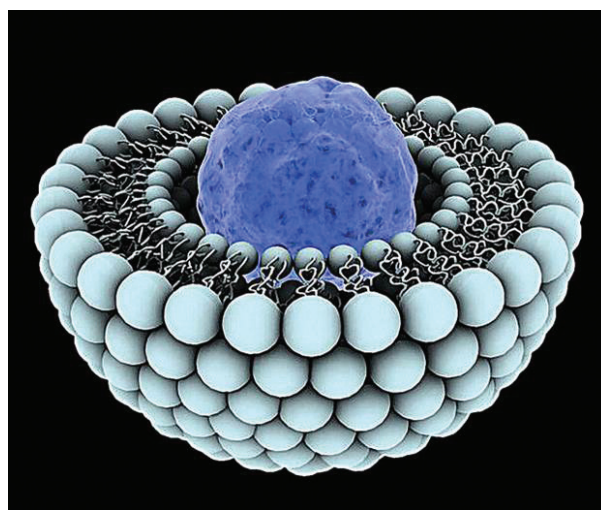
szavakkal élnünk - egy generikus gyógyszer elkészítése volt. A Caelyx-et próbáltuk leutánozni, majd számos vizsgálati eljárásnak alávetni.

Röviden a liposzómákról

- Mik is azok a liposzómák?

Olyan mikrovezikulák (biológiai eredetű részecskék), melyek egy vagy több amfipatikus lipid-kettősrétegből állnak, magukba zárva egy vagy több vizes „rekeszt”.

Leegyszerűsítve: „olyan kis zsákok, melyekbe különböző anyagokat pakolhatunk, majd később kicsomagolhatjuk azokat”.



2. ábra A liposzóma (forrás: http://nol.hu/tud-tech/20110430-nanoreszecskek_hordozzak_a_hatoanyagot-1054951)

- *Miért innovatívak és egyben hasznosak a liposzómás gyógyszerhordozó rendszerek?*

Ezek a nanorészecskék nagyon kicsi méretűek, és egyedi fiziko-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Bővebben ez azt jelenti, hogy ugyanazon hatás elérésére csökken a hatóanyag szükséglet a kis méretük miatt. Ez azért is előnyös, mert már az általunk használt doxorubicin-hidroklorid sem olcsó, és mára már a költséghatékonyság is egyike a fontos szempontoknak. A másik nagyon lényeges és fontos szempont, hogy könnyebben és célzottabban lehet megvalósítani a szervezetbe juttatást, így a gyógyszer csak az elérni kívánt szervben/szövetben halmozódik fel. Tehát a liposzómás készítmények a testben kevesebb toxikus hatást váltanak ki, vagyis ezzel a módszerrel kiküszöbölhető a mellékhatások jelentős hányada. Ezek mellett a liposzómák természetazonos „kapszuláknak” tekinthetők, mert lipidekből épülnek fel. Azaz olyan természetazonos anyagokról van szó, melyek a sejtmembránt alkotják. Ennek immunológiai, illetve allergológiai szempontból van jelentősége, mivel nem valószínű, hogy a szervezet egy olyan anyagot testidegennek tartana, amely a szervezet alapvető része. Fontos szempont, hogy a gyógyszerhordozók stabilak maradjanak mindaddig, amíg a vérben keringenek, és megtalálják a tumoros sejteteket. A hatóanyagot



3. ábra Vákuumszáritó kezelése



4. ábra Szereljük az extrudert

magukban kell tartaniuk mindaddig, amíg elérik a célszövetet, ott aztán a szállított hatóanyagot teljesen ki kell engedjék magukból.

A munka leírása

A liposzómák elkészítése és a hatóanyag betöltése

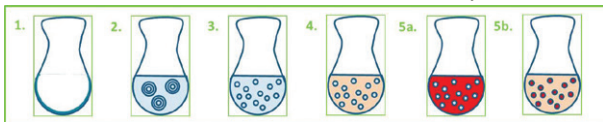
Mint minden kémiai kísérletet, ezt is beméréssel kezdtük. Először összemértük a megfelelő mennyiségű hidrogénezett szójalecitint, a koleszterint és a DSPE-PEG-2000-et (foszfolipidhez kapcsolt polietilén-glikol), majd kloroformban feloldottuk őket. Ezt követően rotációs vákuum lepárlóval elpárologtattuk az oldószert, és egy éjszakán át vákuum alatt szárító szekrényben „pihentettük”, hogy a maradék oldószert nyomok is eltűnjenek belőle. Eközben elkészítettük a további munkálatokhoz elengedhetetlen puffereket. Másnap a kiszáradt lipidfilmet ammónium-szulfát oldattal hidratáltuk, így kialakultak a különböző alakú, méretű, rétegű multilamellás vezikulák, ám ezek rosszul jellemezhető szerkezetüknél fogva nem voltak alkalmasak hatóanyag hordozásra. Ezért, hogy a számunkra legmegfelelőbb hordozórendszert hozzuk létre, intenzív hőtorlástatásnak vetettük alá oldatunkat (a mintát 60°C-ra melegítettük, majd -77°C-ra hűtöttük, ezt az eljárást hétszer megismételtük). Így a liposzómák szerkezetileg átrendeződtek, és homogenizálódtak. Mindazonáltal ezek a vezikulák

továbbra sem alkalmasak doxorubicin betöltésre, hiszen méretük nem egységes. Az unilamellás vezikulák kialakítása végett volt szükség az oldat extrudálására (lyukakon történő átpaszírozásra, amelynek során a liposzómák felbomlanak és



5. ábra Extrudálunk

újraalakulnak). A gyári eljárással ellentétben (mely nagyjából 80 nm-es lyukméretű membránt alkalmaz), mi 100 nm-es membránt használtunk. Az extrudált mintát szacharóz-hisztidin pufferrel

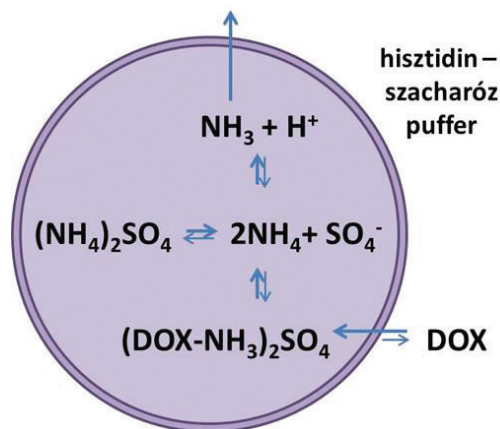


6. ábra A liposzómakészítés lépései

átmosott Sephadex G-25-ös (szilika részecskéket tartalmazó gél) oszlopon átcepegtettük, majd a folyamat után az oszlopokat regeneráltuk. Így lecseréltük a liposzómáink körül lévő külső



7. ábra A külső puffer lecserélése



8. ábra A doxorubicin betöltésének reakcióegyenletei

közeget, és ezzel kialakítottuk az ammónium gradienst (különbséget), mely segítségével tudtuk betölteni a doxorubicint. 1,4 ml kész liposzómás oldathoz 1 ml doxorubicint adtunk, majd különböző időpillanatokban mintákat vettünk, hogy nyomon követhessük a betöltődést, és ebből meghatározhassuk mennyi idő szükséges a legtöbb hatóanyag bejuttatásához.

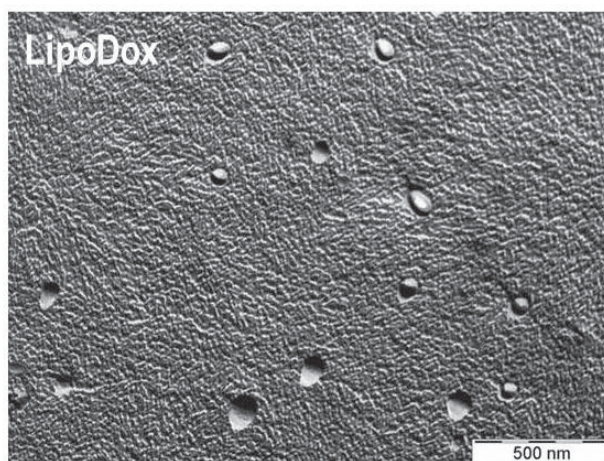
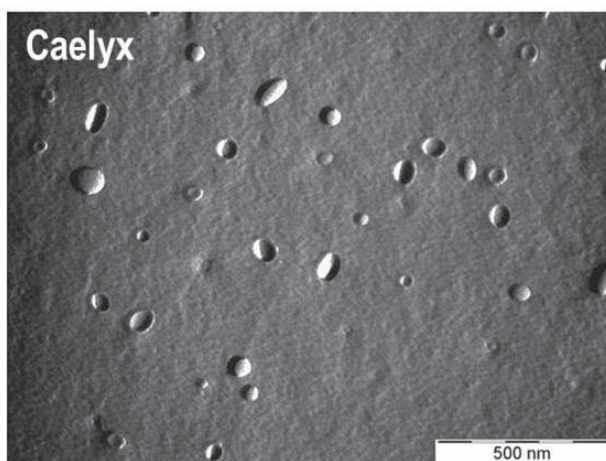
Vizsgálatok, eredmények kiértékelése

A lipidek bemérésétől a betöltött liposzómák elkészítéséig minden fázisban vettünk mintákat, annak érdekében, hogy később különféle vizsgálatokkal nyomon követhessük munkánk pontosságát és hatékonyságát.

Minták/ mérések:



9. ábra A minta



10. ábra Fagyasztatás után készített elektronmikroszkópos felvételek a mintákról

Szerettük volna tudni, hogy mennyi lipidet veszítettünk el a műveletek során. Ezért ismert mennyiségű adagokat vettünk ki a mintából a készítés különböző lépéseinél: először a kloroformos lipidkeverékből, majd a pufferben hidratált mintából, végezetül pedig az extrudálást követően. A kivett mintákon Stewart-módszerrel lipid meghatározást végeztünk. Ismert térfogatú mintánkhoz ugyannyi kloroformot adtunk, majd kétszer annyi ammónium-ferrotiocianátot, és alaposan összeráztuk. A kloroformos fázisból UV-látható spektroszkópiás módszerrel határoztuk meg mintáink lipidtartalmát. Ezt követően kiszámíthattuk, hogy a kiindulási és az extrudálást követő mintánk között mennyi volt a különbség. Majd az extrudált és betöltött mintát morfológiai vizsgálatoknak vetettük alá, ill. a doxorubicint tartalmazó mintán kioldódás próbát hajtottunk végre. Erre azért volt szükség, mert fontos hogy tudjunk, hogy ténylegesen mennyi doxorubicint tudunk betölteni, a hatóanyag milyen gyorsan töltődik be, ill. mekkora hányada jut ki.

Ahhoz, hogy kiértékelhessük eredményeinket, rengeteg új műszerrel kellett megismerkednünk. Ilyen volt az elsők között alkalmazott fagyasztva töréses transzmissziós elektronmikroszkópia, mellyel összehasonlíthattuk az eredeti és az általunk készített liposzómák küllemét. Ebből a vizsgálatból megtudhattuk, hogy a mi hordozóink nagyon hasonló szerkezetűek, mint a gyári liposzómák. Arra is fény derült, hogy az eredetileg gömb alakúnak elképzelt liposzómák betöltés után hosszúkas alakot vesznek fel, mindezt a doxorubicin „rúd alakú” gél kristályai okozzák.

Ezek után meg kellett határoznunk a liposzómáink méretét. Mivel biztosra kellett mennünk, így

kétféle vizsgálatot is végeztünk: dinamikus fényszórást (DLS) és kisszögű röntgen szórás (SAXS). A két eljárással egy átlagos méretet sikerült megtudnunk:

	DLS	SAXS
Lipo (betöltetlen)	116 ± 46 nm	$109,9 \pm 0,8$ nm
LipoDox (betöltött)	107 ± 41 nm	$110,2 \pm 0,7$ nm
Caelyx (gyári)	77 ± 44 nm	$78,9 \pm 0,7$ nm

Eredményeink azt mutatták, hogy a mi liposzómáink nagyobbak, mint a Caelyx-ben lévők, erre az a magyarázat, hogy mi 100 nm-es pórusú szűrőmembránon extrudáltuk a mintáinkat. Annak érdekében, hogy megtudjuk mi is van a kis „üvegcséinkben”, a mintáinkat alávetettük Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) szerkezetvizsgálatnak.

A SAXS mellett ez a vizsgálati módszer volt az egyik legbonyolultabb, hiszen se teljes matematikai rálátásunk, se gyakorlatunk nem volt ebben, de szerencsére a kutatók mindig mellettünk voltak, és mindenben segítséget nyújtottak. Egyik kutatótáborozó társunk, Joy Chatterjee után szabadon: „ha egyszer vegyész leszek, majd ezeket mind megértem”. Az eredményeket figyelembe véve elmondhatjuk, hogy szerkezeti szempontból is sikerült a Caelyxhez egész hasonló készítményt létrehozunk, azonban az nem egyértelmű, hogy doxorubicin-szulfátot tartalmaznak-e liposzómáink, mert kiderült, hogy betöltetlen (liposzómán kívül tartózkodó) hatóanyag is fellelhető bennük.

A fent említett eljárások mellett sokat használtuk a jóval könnyebben megérthető és kezelhető UV-látható spektrofotométert, melynek az eredményeit kis segítséggel mi is ki tudtuk értékelni. A vizsgálat során Stewart- festékkel megfestettük a mintát, majd a műszerbe helyezve 485 nm-es hullámhosszon leolvastuk a fényelnyelést. A mennyiségi meghatározás érdekében kalibráló sort készítettünk ismert mennyiségű lipid bemérésével.

A lipidtartalmak a következők:

Lipidtartalom		
kiindulási oldat	extrudálás előtt	extrudálás után
16 mg/ml	15,08 mg/ml	11,6 mg/ml

A veszteség: kb. 20 %, mely a preparálásból és a szűrésből adódik.

Vizsgáltuk továbbá a doxorubicin betöltési hatásfokát. Itt is szükség volt kalibráló sor elkészítésére ismert mennyiségű doxorubicinból. A szabadon maradt (be nem záródott) doxorubicint el kell választani a bezárttól, hogy pontos értéket kaphassunk. Ezért méretkizárásos oszlopon elválasztottuk a mintákat, majd egy felületaktív anyaggal (Triton X-100-zal) szétszedtük a liposzómáinkat, hogy kiküszöböljük a fényszórást, és meghatározhassuk a doxorubicin pontos mennyiségét.



11. ábra Infravörös spektroszkópia biztos kézzel

	Caelyx	LipoDOX
Bezárt hatóanyag mennyiség	2 mg/ml	0,67 mg/ml

A betöltési hatásfoknak 83 % (betöltési idő: 10 perc) adódott.

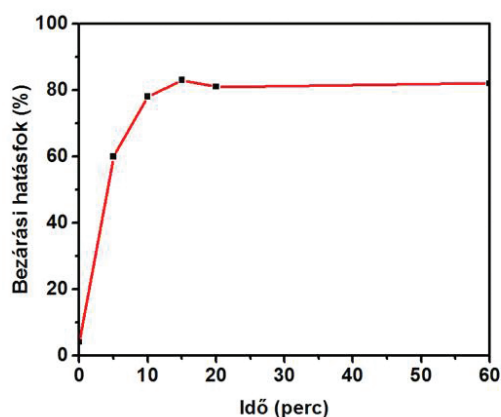
Kioldódási próbát is végeztünk, ellentétes puffer gradienst alkalmazva (NH_4Cl /hisztidin, kevertetés, 52°C, 2h). Majd elválasztva a kioldódott mennyiséget a liposzómáktól azt tapasztaltuk, hogy gyakorlatilag a teljes mennyiség kijött belőle (kb. 100%).



12. ábra Hígítás UV-látható spektroszkópiás meghatározáshoz

Összegzés

A kutatótáborban eltöltött hét során sikerült a kereskedelmi forgalomban kapható Caelyxhez hasonló gyógyszerhordozót előállítanunk, és azt széleskörűen tanulmányoznunk. Megtanultuk, hogy hogyan kell a mintákat szakszerűen preparálni. Néha olyan meglepetésekkel is találkoztunk, hogy a mérleget még az is befolyásolja, hogy be van-e csukva az ajtó, de még a pipetta is sokkal korszerűbb volt az iskolai kémialaborban megismertnél. Mindamelllett, hogy megtanulhattuk az új eszközök kezelését, meg kellett tanulnunk azt



13. ábra Doxorubicin betöltés követése az időben

is, hogy hogyan mérjük pontosan olyan kis mennyiségeket, melyeket a hétköznapi életben egyáltalán nem használunk. Megismerkedhettünk a liposzóma-készítés technikájával, az eljáráshoz szükséges műszerekkel, analitikai módszerekkel. A munkánk befejeztével kiértékeljük az eredményeinket, és egy előadás során másokkal is megosztottuk a hét során tapasztaltakat.

Köszönetnyilvánítás

Nagyon hálásak vagyunk témavezetőinknek, Nagyné Dr. Naszályi Livia és Dr. Szigyártó Imola Csilla egész hetes munkájáért, kedvességéért, felkészültségéért és türelméért, hiszen az ő

segítségükkel végezhattuk el a kísérleteket, és tanulhattunk rengeteg újdonságot. Továbbá köszönjük Dr. Bóta Attilának, Wacha Andrásnak, Dr. Mihály Judithnak és Kiss Teréznek a vizsgálati módszerek megismertetését és az eredmények kiértékelésében nyújtott segítséget.

Szeretnénk megköszönni az MTA Természettudományi Kutatóközpont vezetésének, hogy részt vehettünk az "AKI Kíváncsi Kémikus" kutatótáborban, és ezáltal bepillantást nyerhettünk a modern laboratóriumok világába, valamint további színes és érdekes programokon vehettünk részt a magyar fővárosban. A tábor elképzelhetetlen lett volna Lendvayné Dr. Győrik Gabriella nélkül, aki mindvégig velünk tartott és nagyon kedvesen kalauzolt bennünket.



Játék a folyékony nitrogénnel

Hogyan épül fel a sejtmembrán?



Farkas Borbála

ELTE Apáczai Csere János Gyakorló Gimnázium, Budapest

Kiss Laura

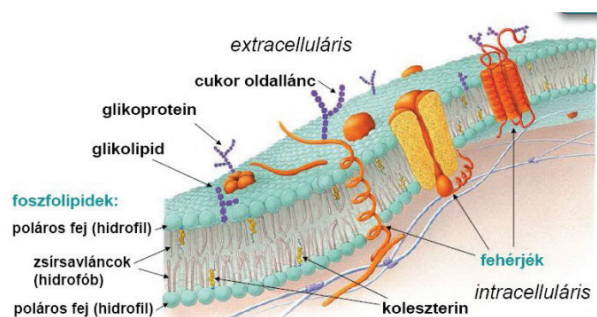
Kecskeméti Katona József Gimnázium, Kecskemét

Szabó Katalin

Eötvös József Gimnázium, Budapest

Célkitűzés

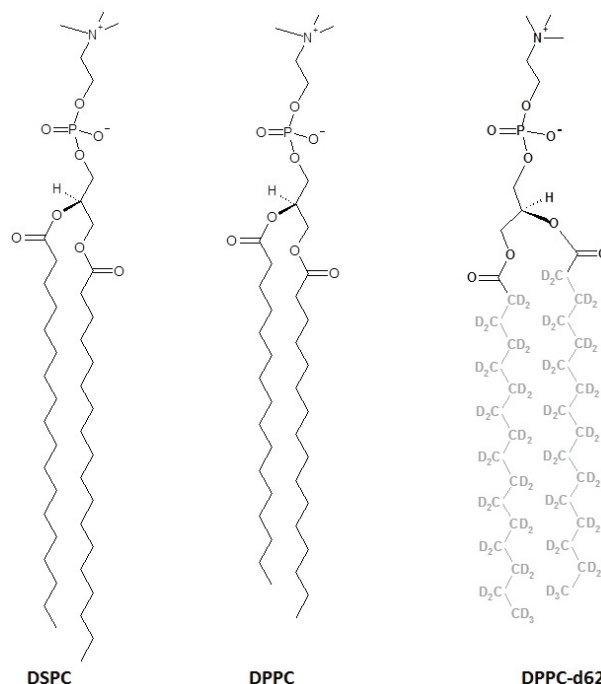
A kutatótábor egy hete során lehetőségünk nyílt arra, hogy közelebbről megismerjük, a biológiai szempontból legjelentősebb határfelületet, a sejtmembránt. A sejt az élővilág legkisebb egysége. Számos feladatot kell ellátnia, ezért fontos, hogy valami biztosítsa a különböző anyagok áramlását a sejt belseje, vagyis a citoplazma és a sejt külső környezete, az extracelluláris tér között. Ezen anyagáramlás zavartalan lebonyolításában van szerepe a sejtmembránnak.



1. ábra A sejtmembrán felépítése

A sejtmembrán alapját a kettős foszfatidréteg képezi, melyhez kapcsolódhatnak szénhidrátok (oligoszacharidok), valamint találhatunk fehérjéket a felületén (perifériás fehérje), a foszfolipid rétegek között (integráns fehérje), vagy akár át is érhetik a membránt, csatornaként működve. Ezek a fehérjék és szénhidrátok teszik egyedivé a sejtmembránt. Fontos beépülő vegyület a koleszterin, mely biztosítja

a megfelelő merevségét. A legfontosabb molekulacsoport mégis a foszfolipidek, hiszen ők alkotják a membrán alapját. A foszfolipidek glicerinnel két zsírsavval és egy foszforsavval képzett észterei. Amfipatikusak, tehát kettős oldódási tulajdonságuk van. Az apoláris (hidrofób) szénláncok egymás felé fordulnak, míg a poláris (hidrofil) feji részük a két vizes fázis felé (citoplazma, extracelluláris tér) esik, kialakítva ezzel a biológiai membránokat. Ennek ismeretében, továbbgondolva, a foszfolipideknek jelentős szerepe van a gyógyszerkutatásban.



2. ábra Foszfolipidek



3. ábra Foszfolipidek kloroform oldatban

Például a háromdimenziós formájukban (vezikula, liposzóma) el lehet juttatni hatóanyagokat a szervezet károsítása nélkül rákos sejtekhez, hogy ott helyileg fejtsék ki hatásukat (1. ábra).

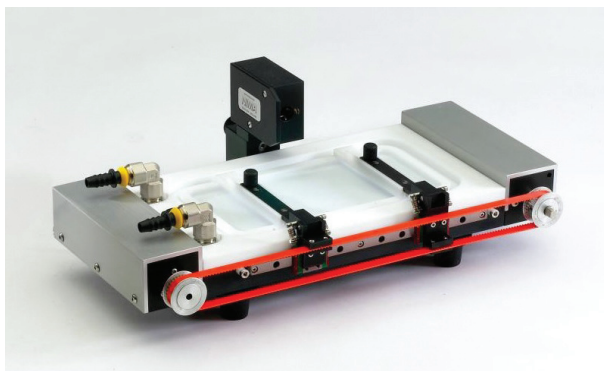
Mi a kutatásunk során kétdimenziós modelleket készítettünk: mono- és kettősrétegeket, majd ezeket vizsgáltuk különböző módszerekkel. A rétegek készítése során 3féle foszfolipidet alkalmaztunk: DSPC (disztearil-foszfo-kolin), DPPC (dipalmitoil-foszfo-kolin) és DPPC-d62 (dipalmitoil-foszfo-kolin alkil láncában deutériummal helyettesítve) (2., 3. ábra).

Kísérleteink

Az említett foszfolipidek felhasználásával vízfelszíni monorétegeket, illetve szilárd hordozós mono- és kettősrétegeket készítettünk. A vízfelszíni monorétegekről összegfrekvenciakeltési színeképeket vettünk fel, és izotermákkal jellemeztük azokat. A szilárd hordozós monorétegek és kettősrétegek vizsgálatához infravörös mikroszkópiát, illetve összegfrekvenciakeltési spektroszkópiát alkalmaztunk.

Langmuir filmmérleg

A legtöbbet használt eszköz a kutatótábor ideje

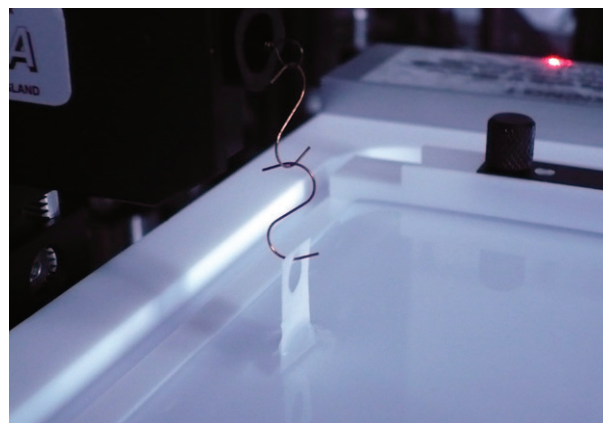


4. ábra Langmuir filmmérleg

alatt a Langmuir filmmérleg volt, ugyanis ezzel készítettük el a foszfolipid rétegeket és vettünk fel róluk izotermákat (4. ábra). A filmmérleg fő egysége a teflonkád, amit kétszer desztillált vízzel kell feltölteni. A két gát feladata a víz felszínén lévő lipid réteg egyenletes összenyomása, az erőmérő segítségével pedig az oldalnyomás mértük. Az erőmérőre akasztott Wilhelmy-lemez által mérhető az oldalnyomás, ami nem más, mint a szabad vízfelszín és a vízfelületre felvitt foszfolipid felületi feszültségének különbsége (5. ábra). A megfelelő foszfolipideket kloroformban (CHCl_3) oldva, híg oldat formájában cseppentettük mikrofecskendővel a vízfelszínre.

Izotermák

A Langmuir filmmérleggel ún. izoterma görbéket vettünk fel, amely az oldalnyomást az egy Cmolekulára jutó terület függvényében ábrázolja.

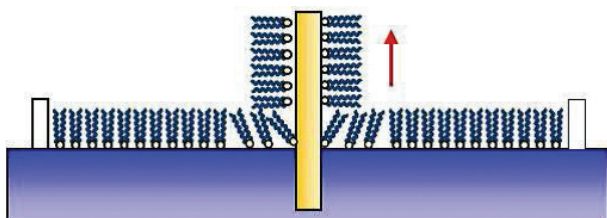


5. ábra Erőmérő és Wilhelmy-lemez

A gátak segítségével a lipid réteg felszínét csökkentettük, így az egy molekulára jutó terület is csökkent.

A különböző anyagok izoterma görbéi eltérőek, ezáltal alkalmasak a monorétegek jellemzésére. A vízfelszínre terített lipid réteg tulajdonképpen kétdimenziós. A lipid rétegnek különböző állapotai figyelhetők meg, amelyek analógiát mutatnak az általánosan ismert halmazállapotokkal.

Az izoterma görbe azon szakaszán, ahol legnagyobb az egy molekulára eső terület, a réteg gáz állapotúnak tekinthető, rendkívül nagy a rendezetlensége, és minimális az oldalnyomása. Ahogy csökken a rendelkezésükre álló terület, nő az oldalnyomás, és elkezd növekedni a molekulák rendezettsége is. A réteg folyadék állapotba kerül. A DPPC-nek érdekessége, hogy két folyadék fázisa is van, az alacsonyabb rendezettségű az expandált,

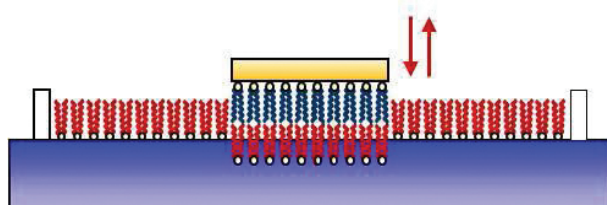


6. ábra Langmuir-Blodgett módszer

és a rendezettebb a kondenzált. Amikor ezek egymásba alakulnak, egy plató figyelhető meg az izotermán.

Szilárd hordozós rétegek előállítása

Először foszfolipidet tettünk a vízfelszínre, amelyet a megfelelő oldalnyomáson tartottunk, majd egy kvarc prizmára vittünk fel úgy, hogy a hordozót lassan kiemeltük a foszfolipid rétegen át (6. ábra). Ezt az eljárást Langmuir-Blodgett módszernek nevezzük. A Langmuir-Blodgett eljárással szilárd hordozós monorétegeket tudunk készíteni. Kettősréteg előállításakor egy második monoréteget vittünk fel az előbbi hordozós monorétegre. Ehhez a Langmuir-Schaefer eljárást alkalmaztuk. Egy másik fajta foszfolipidből egy újabb réteget tettünk a vízfelszínre, és ehhez lassan, felülről vízszintesen közelítve hozzáértettük a monoréteggel előzőleg bevont prizmát. A két foszfolipid réteg érintkezésekor alakult ki a szilárd hordozós kettősréteg (7. ábra).

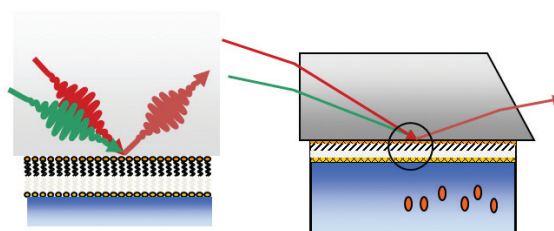


7. ábra Langmuir-Schaefer módszer

Összegfrekvencia-keltési színeképek

Méréseink során egy másik eszköz is nagy segítségünkre volt. Az összegfrekvencia-keltési spektrométer (röviden SFG) működési elve a következő: két sugárnyaláb hoz létre, az egyik egy szabad szemmel is látható, zöld nyaláb, mely fix hullámhosszú, a másik egy hangolható, infravörös nyaláb. E két sugarat úgy irányítottuk, hogy a minta meghatározott pontján találkozzanak, és így a két sugárnyaláb frekvenciájának összegével megegyező

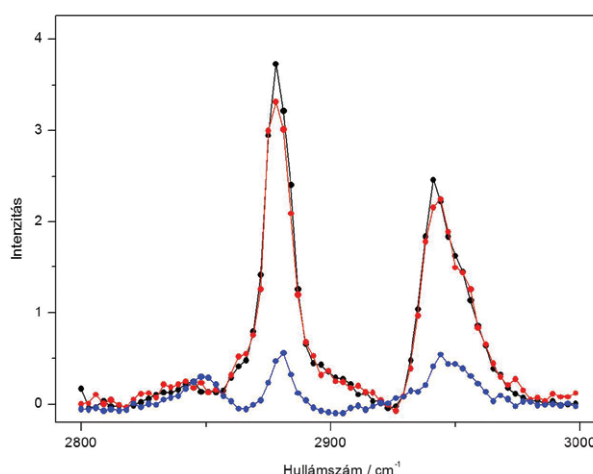
frekvenciájú sugár hagyta el a mintát (8. ábra). Ezt a nyalábot detektáltuk, ez alapján készült a színekép. A színekép ott lesz intenzív, ahol az infravörös sugár frekvenciája ugyanakkora, mint egy funkció csoport rezgési frekvenciája. Így itt a molekulán belüli rezgéseket vizsgálhatjuk, és a kirajzolt színekép alapján meghatározhatjuk a foszfolipideket alkotó, különböző rezgési frekvenciával rendelkező molekularészleteket. Emellett a színeképek összehasonlításával a molekulák rendezettségére is tudunk következtetni.



8. ábra Összegfrekvencia-keltési-spektrométer működési elve

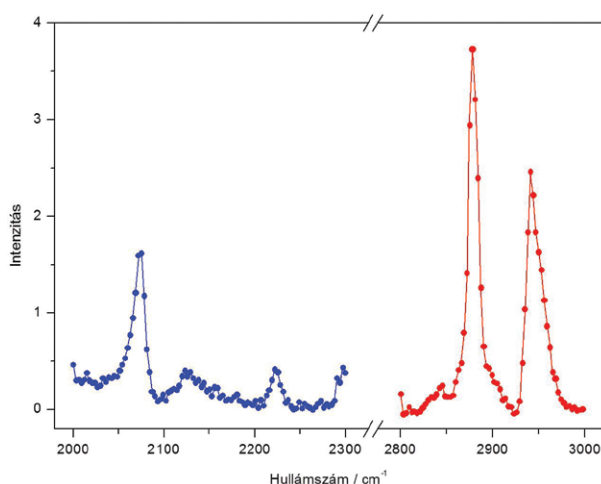
SFG színeképek különböző oldalnyomásokon

A méréseket úgy végeztük, hogy az előzőekben már megismert módszerrel a Langmuir filmmérleg felszínén DPPC monoréteget készítettünk, és a két sugárnyalábot úgy irányítottuk, hogy a filmrétegen találkozzanak. Több színeképet vettünk fel különböző oldalnyomásokon (30 mN/m, 20mN/m, illetve 10 mN/m értékeknél), melynek eredményét a 9. ábra mutatja. Ahogy látható,



9. ábra Különböző oldalnyomásokon felvett összegfrekvencia-keltési színeképek DPPC monorétegről (fekete: 30mN/m, piros: 20mN/m, kék: 10 mN/m)

nagyobb oldalnyomásnál a rezgések intenzitása is nagyobb. Ez abból adódik, hogy az oldalnyomás növekedésével nagyobb az egy adott felületre jutó molekulák száma, így több molekula van a sugarak által megvilágított területen, ami növeli az intenzitást. Ami még látható az ábrán, hogy a legkisebb mért oldalnyomásnál a színekép intenzitása jóval kisebb, mint várhatnánk, ez azzal magyarázható, hogy a molekulák már annyira távol kerültek egymástól, hogy a rendezettségük megváltozott, kondenzált folyadékállapotból expandált folyadékállapotba kerültek, ezáltal jóval kisebb jelet adva. A színeképek által kirajzolt csúcsok hullámszámának ismeretében meghatározhatjuk a DPPC-ben szereplő különböző molekulacsoportok rezgéseit, melyet be is jelöltünk az ábrán.



10. ábra Ugyanazon az oldalnyomáson felvett DPPC-d62 (baloldali) és DPPC (jobboldali) monorétegek színeképének összehasonlítása

Monorétegek SFG színeképének összehasonlítása

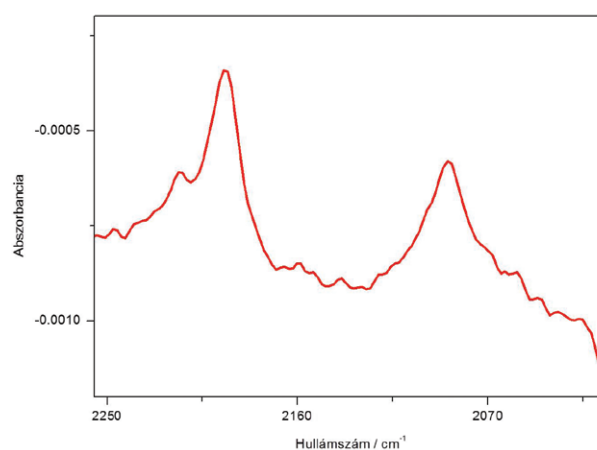
A következőkben két monoréteget készítettünk 30 mN/m oldalnyomás mellett, és felvettük ezek SFG színeképét: egy alkil láncban deutériummal helyettesített DPPC-d62 monoréteget és egy ugyanazon az oldalnyomáson felvett DPPC filmréteget. Amint a 10. ábra mutatja, nagyon különböző a színeképük, a legnagyobb különbség az, hogy a két monoréteg színeképében más-más helyen vannak a nyújtórezgések csúcsai. Ez a DPPC-d62 molekulájában lévő deutériumok hidrogéntől eltérő tömegéből adódik, hisz a deutérium a hidrogén azon stabil izotópja, mely tartalmaz egy neutron is, így tömege kétszer akkora, mint a hidrogéné. Ez okozza

azt, hogy a $-CD_3$ nyújtórezgések alacsonyabb rezgési frekvencián detektálódnak, mint a $-CH_3$ nyújtórezgések.

Infravörös színeképek

Az infravörös spektroszkópia azon az elven működik, hogy a mintánkat infravörös sugárral átvilágítjuk, ebből a minta bizonyos frekvenciájú sugarat elnyel, ami azt eredményezi, hogy a mintában található atomokat nagyobb amplitúdójú molekulán belüli rezgésre készteti. Ennek a rezgésnek a frekvenciája megegyezik az elnyelt sugár frekvenciájával, és a színeképben ezen a frekvencián jelenik meg egy csúcs. A csúcsok alapján a mintában található funkcióscsoportok beazonosíthatóak, hiszen az adott molekularezgések, vagyis a csúcsok a molekulára, illetve a benne lévő funkcióscsoportokra jellemzőek.

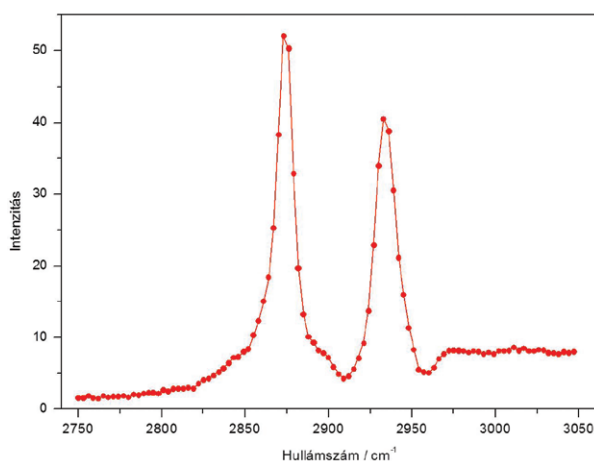
Mi a DPPC-d62 oldatunkból készítettünk monoréteget egy kalcium-fluorid lemezre (mint hordozóra) Langmuir-Blodgett eljárással. Ezt vizsgáltuk az IR-mikroszkóppal. A színeképen (11. ábra) szépen felismerhetők DPPC-d62-ben található metilén nyújtórezgések, így leellenőriztük a monoréteg felvitelének sikerességét.



11. ábra DPPC-d62 monoréteg infravörös-mikroszkóppal felvett színeképe

Szilárd hordozós kettősrétegek színeképének összehasonlítása

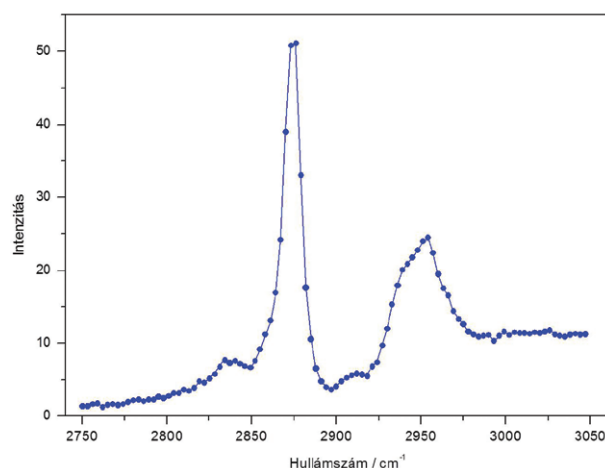
Kétféle kettősréteget készítettünk, mindkettőhöz DPPC-d62 oldatot és DSPC oldatot használtunk. Az



12.a. ábra Szilárdhordozós kettősréteg SFG-színképe (a hordozóhoz közel a DPPC-d62 réteg van)

első kettősréteg készítésekor a szilárd hordozóra először Langmuir-Blodgett eljárással DPPC-d62 monoréteget vittünk fel, utána Langmuir-Schaefer eljárással felvittük erre a DSPC monoréteget. A második kettősréteg elkészítésekor ugyanígy jártunk el, csak először a DSPC monoréteget vittük fel a hordozóra.

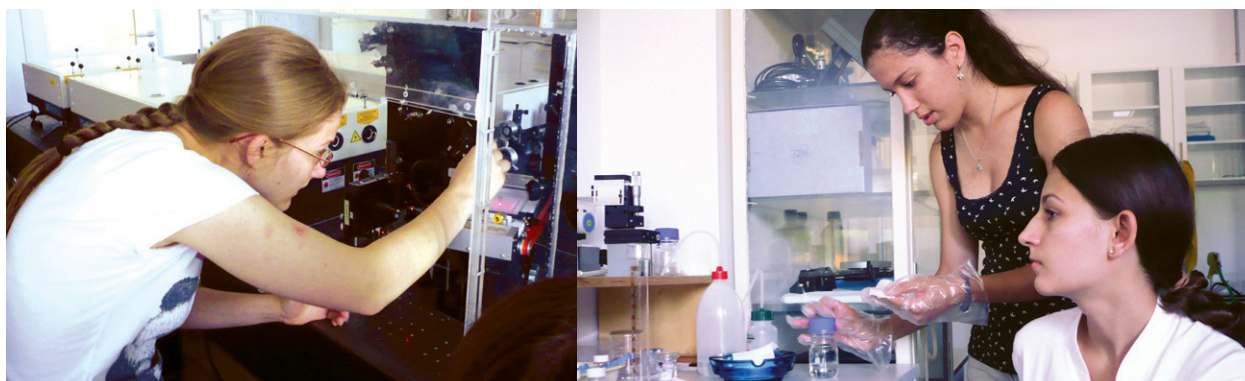
Ezeket az elkészített kettősrétegeket összefrekvenciakeltési-spektroszkópiával vizsgáltuk meg, a 12. ábrán láthatóak a színképeik. A színképeket a 2800-3000 cm^{-1} tartományban vettük fel, ezen a tartományon a DSPC nyújtórezgései látszódnak, a DPPC-d62-ben lévő nyújtórezgések nem, hiszen ezek az 11. ábrán látható módon alacsonyabb hullámszámú tartományban észlelhetők. Az első esetben (12.a ábra) tehát a hordozótól távol eső réteget vizsgáltuk, a második esetben (12.b ábra) pedig a hordozóhoz közel eső réteget. Ennek következtében a két különböző kettősrétegben detektált DSPC molekuláknak más az orientációja, ami meg is látszik a két – egyébként eléggé hasonló – színkép különbségein.



12.b. ábra Szilárdhordozós kettősréteg SFG-színképe (a hordozóhoz közel a DSPC réteg van)

Összefoglalás, köszönet

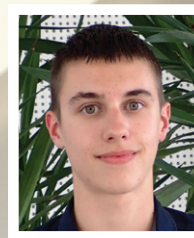
A tábor során sikeresen vizsgáltunk DSPC-, DPPC-, illetve DPPC-d62-ből készített sejtmembrán modelleket. Langmuir-mérleg segítségével monorétegeket állítottunk elő, melyeknek felvettük az izotermáit, illetve megvizsgáltuk őket összefrekvenciakeltési-spektrométerrel és infravörös mikroszkóppal is, majd készítettünk kettősrétegeket is, melyeknek összehasonlítottuk az összefrekvencia-keltési színképeit. Közelebbről megismertük ezt az igen érdekes határterületet, bepillantást nyerhettünk a felületkémia tudományába, illetve megismerhettünk különböző érdekes mérőműszereket, mindezt egy nagyon kellemes társaságban eltöltött hét alatt. Ezt a csodálatos élményt Keszthelyi Tamás és Mihályi Judith fáradságot nem ismerő munkájának köszönhetjük, akik az egész hét során támogattak és segítettek nekünk. Külön köszönjük Lendvayné Győrik Gabriellának, hogy lebonyolította a délutáni programokat és megszervezte a tábort. Illetve köszönjük mindazoknak, akik nélkül nem jöhetett volna létre ez a fantasztikus tábor.



Arany(I)-tartalmú óriásmolekulák

Horváth József Áron

Bolyai János Gyakorló Általános Iskola és Gimnázium, Szombathely



2015. június 28. - július 4. között lehetőséget kaptam arra, hogy részt vegyek az „AKI kíváncsi kémikus” elnevezésű kémiai kutatótáborban. A táborban töltött hét alatt Kiss Tímeával dolgoztam együtt. Kutatásunkat az MTA Természettudományi Kutató Központ Szerves Kémiai Intézetének Szupramolekuláris Laboratóriumában Marsi Gábor, Jobbágy Csaba és Dr. Deák Andrea vezetésével végeztük. A szupramolekuláris kémia, amelybe betekintést nyertünk, a kémia egyik új és folyamatosan fejlődő ága.

A szupramolekuláris laboratóriumban olyan óriásmolekulákat állítanak elő, melyekbe az aranyat koordinatív kötésekkel építik be. Az így kapott molekulákban lévő arany atomtörzsek között aurofil kötés jön létre, mely speciális tulajdonságokat eredményez. A kötéstávolság kisebb, mint az atomok van der Waals sugarainak az összege, erőssége pedig a hidrogén-kötés erősségéhez mérhető. Az arany(I)-tartalmú óriásmolekulák rendkívül sokszínűek. Szerkezetükből adódóan legtöbbször lumineszcens molekula, így képesek az elnyelt UV fényt hosszabb hullámhosszú fénné alakítani, ami a látható fény tartományába esik. Az így kisugárzott fény hullámhossza az anyag szerkezetétől függ, amely könnyen megváltozhat. Oldószer gőzök hatására, mechanikai hatásra vagy eltérő kristályosítási körülmények miatt is más és más hullámhosszú fényt sugároznak ki. Ebből adódóan nagy jövőt jósolnak nekik szenzorként a nanotechnológiában. Molekuláik között ható másodlagos kölcsönhatások könnyen felszakadnak mechanikai hatásra (pl. ütés). Képzelnék el, ilyen anyagot alkalmazva mennyivel kevesebb vevőt tudnának átverni pl. az autók kereskedők. A vevőnek csupán annyi lenne a dolga, hogy egy

UV lámpával átvilágítja az autót. Itt a festés sem tudja eltakarni az ilyen vegyületek megváltozott lumineszcenciáját, aminek az oka karcolás vagy ütközésből eredő sérülés lehet. Az általunk rendelt árukat ugyanígy ellenőrizhetjük egy UV lámpa segítségével. Mivel oldószer gőzöket, illetve különböző gázokat is lumineszcencia változással jeleznek, a szenzor működéséhez csak az kell, hogy a megfelelő vegyületeket UV lámpával megvilágítsák. Az MTA-ban dolgozó kutatók arany(I)-tartalmú vegyületek előállításával és tulajdonságaik tanulmányozásával foglalkoznak. Az így kapott kutatási eredményeket feltehetően csak később hasznosítják majd. A fent említett elképzelések megvalósításához az is kell, hogy ezen vegyületek nagy mennyiségű előállítása gazdaságos legyen, és ára megközelítse azoknak az eljárásoknak az árát, amelyeket jelenleg használnak.

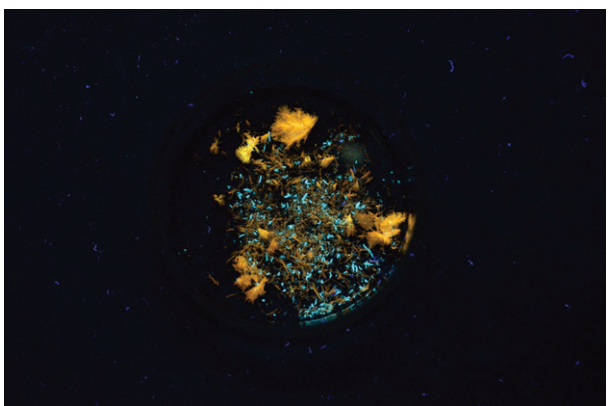
Célunk a táborban eltöltött hét alatt az arany-xantphos-nitrát többféle módon történő előállítása és az így nyert különböző szerkezetű módosulatok vizsgálata volt. Az arany-xantphos-nitrátot, három anyag reakciójával állítottuk elő: dimetil-szulfid-arany(I)-klorid ((Me₂S)AuCl), xantphos (4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene) és ezüst-nitrát (AgNO₃). A dimetil-szulfid-arany(I)-klorid a tárolódény felnyitása után a levegő hatására felbomlik dimetil-szulfid gázzá és arany(I)-kloridra, amelyben az arany koordinatív telítetlen (Lewis-sav), míg a xantphosban lévő 3 vegyértékű foszforatomok képesek a nem kötő elektronpárjukkal kötést létesíteni (Lewis-bázis). A kívánt molekula létrehozásának érdekében el kellett távolítani a klorid ionokat. Az ezüst-nitrát hozzáadásával eltávolítottuk a kloridionokat, és olyan anionra

cseréltük, amelyekkel az arany(I) atomok nem létesítenek datív kötést. A klorid ionok az ezüst ionokkal csapadékként kiváltak a rendszerből. A létrejött molekulában az arany atomtörzsek két datív kötést létesítenek foszforatomokkal és egy aurofil kötést egymással.

Először oldatfázisban reagáltattuk a kiindulási anyagokat. Bemértük a reagenseket: 0,151 gramm dimetil-szulfid-arany(I)-kloridot, 0,295 gramm xantphost és 0,087 gramm ezüst-nitrátot, továbbá kimértünk 15 ml diklór-metánt. A dimetil-szulfid-arany(I)-kloridot tartalmazó fiolába keverőt helyeztünk, és kb. 5 ml diklór-metánt adtunk hozzá. Ezután kevertetés mellett hozzáadtuk a xantphost. Az ezüst-nitrát tartalmú főzőpohárba keverőt helyeztünk, majd felöntöttünk annyi diklór-metánt, hogy az ellepje a keverőt. Kicseréltük a kevertetőn a fiolát a főzőpohárral, majd a fiola tartalmát betöltöttük a főzőpohárba. Hozzáöntöttük a maradék diklór-metánt, és lefedve kevertettük. Az elegyet öt órán keresztül kevertettük, majd hozzáadtuk a cellitet, ami a felületén megköti a szennyeződések és a nem kívánt melléktermékeket, azután szűrtük. A szűrlet egyik részletére egyszeres, míg a második



1. ábra



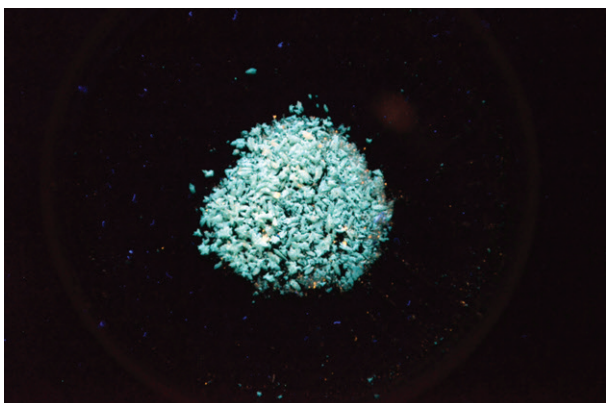
2. ábra

részletéhez kétszeres mennyiségű dietil-étert rétegeztünk. Az éter kiszorította oldatából az arany-xantphos-nitrátot, amely másnapra kikristályosodott. Amikor egyszeres mennyiségű étert adtunk a szűrlethez, akkor narancssárga kristályokat, amikor kétszeres mennyiségű étert, akkor kék kristályokat kaptunk (1. ábra). A bal oldalon a kristály amorf módosulata (narancssárga), a jobb oldalon a kék kristályok láthatók.

A többféle módosulat létrehozásának érdekében a labormunka második napján átkristályosítottunk 0,23 gramm arany-xantphos-nitrátot. Feloldottuk 10 ml diklór-metánban, tíz percig kevertettük, majd kevés cellitet adtunk hozzá. Tovább kevertettük, majd 15 perc elteltével szűrtük. A szűrlet két részletére egyszeres és kétszeres mennyiségű étert rétegeztünk, majd hagytuk az arany-xantphos-nitrátot kikristályosodni. Az átkristályosításból származó minta, főleg kék helyenként sárga, feltehetően a víznek köszönhetően (2. ábra).

Mint ahogy azt az első szintézisnél megfigyelhettük, az oldatfázisban történő előállítás akár hat órát is igénybe vehet. A következőkben egy olyan előállítási módot alkalmaztunk, amely ezt az időt lerövidítheti mintegy negyven percre. Ez a reakció azonban nem oldatban, hanem főként szilárd fázisban zajlik, minimális oldószer jelenlétében. Egy tíz milliliteres achát tégelybe töltöttük adott tömegű dimetil-szulfid-arany(I)-kloridot és a xantphost, majd 80 mikroliter diklór-metánt, ezután 5 percig rázattuk golyós malomban. Öt perc után a köztitermék színe sárgás fehér volt (látható fényben), míg (365 nm-es) UV fényrel megvilágítva intenzív kékeszöld színű volt. Ezt követően hozzáadtuk 80 mikroliter diklór-metánt és 0,087 gramm ezüst-nitrátot, majd ismét öt percig rázattuk. A reakció után visszamaradt keverék sötétszürke színű volt. UV fényben pedig halványkék. A tégelyeket kikapartuk és az anyagot feloldva 30 milliliter diklór-metánban kevergettük és hozzáadtunk egy kis cellitet. Szűrtük, majd a szűrlethez hozzáadtunk háromszoros mennyiségű dietil-étert. Az így keletkezett csapadékot leszűrtük és száradni hagytuk (3. ábra).

Létezik egy gyorsabb módszer is az arany-xantphos-nitrát kikristályosítására. Ehhez az eljáráshoz rotát használtunk mely az oldatot



3. ábra

tartalmazó lombikot forgatja egy vízzel teli tartályban, ahol a víz hőmérsékletét az oldószer forráspontjára állítottuk be (4. ábra). Az 5. ábra a rotás kristályosítás eredményét, az amorf módosulatot mutatja.

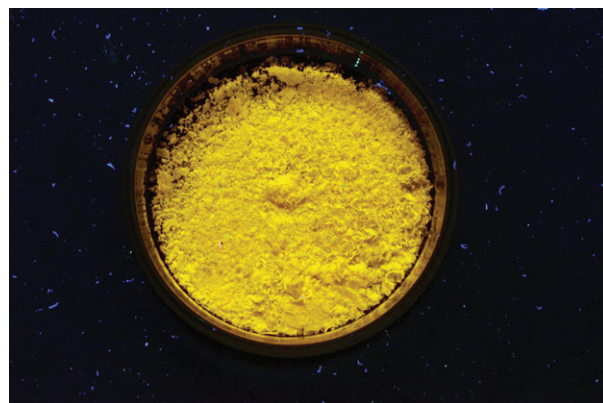
Annak érdekében, hogy biztosak legyünk abban, hogy a reakciók végbementek, infravörös spektroszkópiával vizsgáltuk a reakciók után keletkezett termékeket. A mérési eredményeket kiértékeltek az OMNIC szoftverrel, és a spektrumból beazonosítottuk a különböző csoportokat. A NO_3^- ion rezgéséhez tartozó csúcs jelenlétéből arra a megállapításra jutottunk, hogy a reakció végbement.



4. ábra

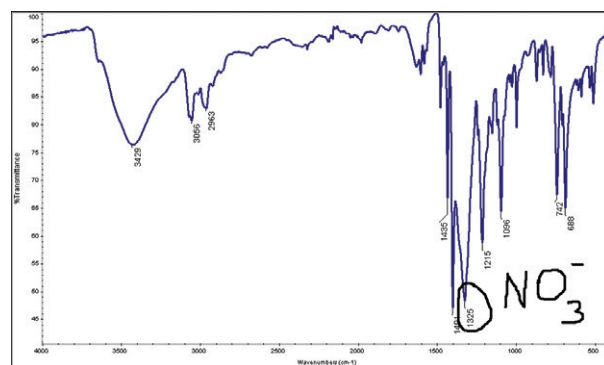
Két mintát emissziós színeképelemzésnek vetettük alá, amely megmutatta, hogy az egyes hullámhossz tartományokból mennyit nyelnek el, illetve vernek vissza a minták.

Ahogy láthattuk, az arany-xantphos-nitrát kikristályosítását nagy óvatossággal kell végrehajtani, hiszen rengeteg tényező

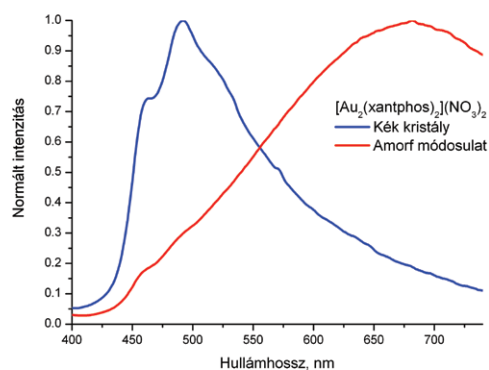


5. ábra

megváltoztathatja a kapott módosulat milyenségét. Ha az erre a célra használt főzőpohár alján karcolás, repedés vagy gyártásból származó egyenetlenség van, akkor ott indul meg a gócképződés leggyorsabban ez pedig a narancssárga színű amorf módosulat kialakulását eredményezi. Ugyancsak amorf módosulat keletkezett, amikor az arany-xantphos-nitrát gyorsan vált ki az oldatból. Amikor gyorsan rétegeztünk dietil-étert az oldatára vagy feleannyit rétegeztünk, az arany-xantphos-nitrát gyorsabban



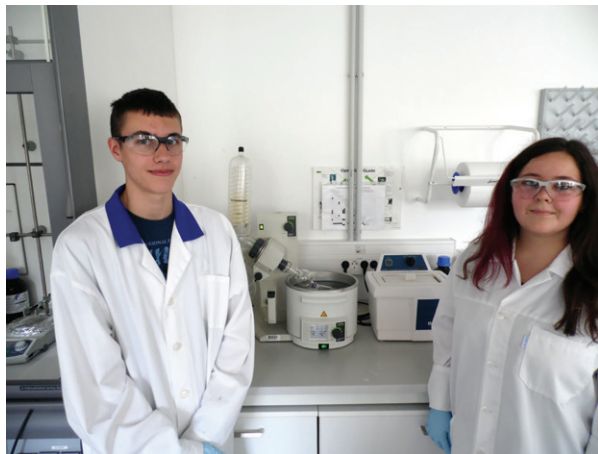
6. ábra



7. ábra

vált ki az oldatból így ismét amorf módosulat keletkezett. Amikor kétszeres mennyiségű dietil-étert rétegeztünk rá, rendszerint kék kristályok keletkeztek, néhány viszont sárga lett, ami víz jelenlétére utal.

A táborban töltött hét alatt mindketten rengeteg



újat tanultunk, új módszereket és eszközöket ismertünk meg. Számos új ismerőst, illetve barátot szereztünk. A kémia iránti rajongásunk és érdeklődésünk hatalmas löketet kapott, így a következő tanévben újlát erővel szállhatunk harcba a legjobb egyetemekre való bekerülésért. A táborban töltött idő alatt megismerkedhettünk a kutatók mindennapjaival. A labormunka során szerzett tapasztalatok, illetve ismeretek nemcsak az egyetemen, hanem a megfelelő munkahely megszerzésében is nagy segítségünkre lehetnek. Rengeteget köszönhetünk Marsi Gábornak, Jobbágy Csabának és Dr. Deák Andreának amiért figyelmüket és idejüket áldozták ránk, illetve amiért ilyen feledhetetlenné tették a táborban töltött hetünket. A tábor szervezéséért és a szabadidős tevékenységek lebonyolításáért szeretnénk köszönetet mondani Lendvayné Dr. Győrik Gabriellának, hiszen közreműködése nélkül nem jöhetett volna létre a tábor.

Tervezzünk és építsünk kristályokat

Csanády Lili

Deák Téri Evangélikus Gimnázium, Budapest

Engelbrecht Patrícia

Tatai Református Gimnázium

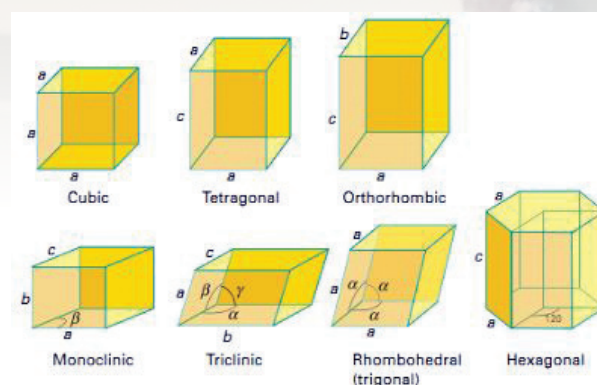


Ezen a nyáron az egykristály röntgendiffrakcióval mint szerkezetmeghatározó módszerrel ismerkedhettünk meg. Ez egy hatékony szerkezetmeghatározási módszer, meg tudjuk állapítani az anyag atomi összetételét (kompozícióját), az atomok kapcsolódási sorrendjét (konstitúcióját), a molekula geometriáját (konformációját: kötések hosszát és kötésszögek értékeit). Királis anyagok esetén az abszolút konfiguráció meghatározása is lehetséges a módszerrel. Végül pedig a másodlagos kötésekről (hidrogénkötésekről, π kölcsönhatásokról) is pontos képet kapunk a mérések után.

A módszernek vannak hátrányai is, mint például az, hogy viszonylag drága és nagy a műszeres, illetve emberi erőforrás igénye, továbbá egykristály előállítása nem mindig lehetséges. Ez a fajta szerkezetmeghatározó módszer csak szilárd fázisú mérésekre alkalmas. Azonban ez az egyedüli módszer, mely atomi felbontású képet ad az anyagról.

A méréshez egykristályra van szükség, és ennek előállítása is nagyon időigényes része a röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásnak. A mérés elvégzéséhez jó minőségű, lehetőleg kevés rácshibával rendelkező egykristályra van szükség. A mérés körülbelül egy napig tart.

Ezzel a módszerrel meghatározható a kristályt felépítő alapvető „építőelem”, az elemi cella. Az elemi cella az egykristályon belüli legkisebb egység, melyet a tér 3 irányába eltolva felépíthetjük a kristályt. A mérés során megállapítjuk a kristály felépülését meghatározó szimmetriákat is.



1. ábra. A hét kristályrendszer.

Hét kristályrendszert különböztetünk meg (1. ábra)

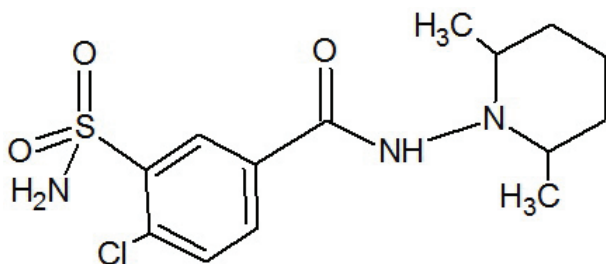
- Köbös, mely lényegében egy kocka, minden oldala egyenlő és minden szöge 90° .
- Tetragonális, amely egy négyzet alapú hasábnak felel meg. Ez abban különbözik a köböstől, hogy csak 2 oldala egyenlő, de a szögei 90° -osak.
- Rombos, ami egy téglatest, melynek minden szöge 90° és minden oldala különböző hosszúságú.
- Trigonális, melyben minden oldal egyenlő hosszú, és az oldalak által bezárt szögek is azonosak, de nem 90° .
- Monoklin, melynek minden oldala különböző hosszúságú és két szöge 90° , a harmadik viszont nem egyenlő 90° -kal.
- Hexagonális, amely egy szabályos hatszög alapú hasáb. Alapján 120° -os szögek vannak, a többi szöge pedig 90° .
- Triklin, amelyben minden szög és oldal különböző.

A munkánkat egy klopamid nevű szerves vegülettel végeztük (2. ábra). Erről az anyagról megtudtuk, hogy gyógyszerként használják, vízhajtó gyógyszerek hatóanyagaként. A

szerkezetét még nem határozták meg, úgyhogy nagy munka várt ránk. Izgalmas volt a mérés is, hiszen nem tudtuk pontosan, hogy milyen térszerkezete lehet, mivel a meghatározását még soha senki nem tette meg előttünk.

Egykristály előállítása

Első lépésként a méréshez egy szabályos egykristályt kellett növesztenünk. Ehhez pedig meg kellett találnunk azt az oldószert, amelyben megfelelően oldódik az anyagunk. Mivel a



2. ábra. A klopamid molekula szerkezeti képlete.

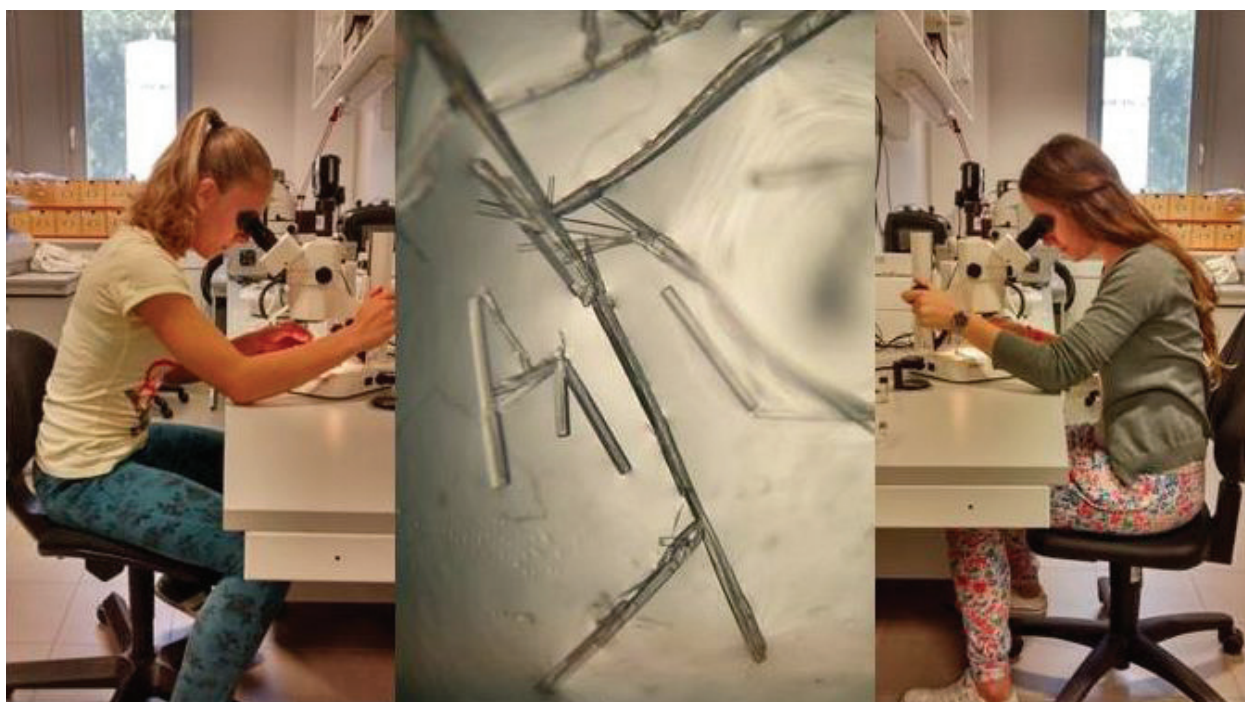
klopamid tartalmaz mind poláris, mind apoláris csoportokat, így a megfelelő oldószert megtalálása is nagy feladat volt. Az egykristály előállításánál az a megfelelő oldószert, amiben az oldani kívánt anyag csak közepesen jól oldódik. Ha az oldószert nagyon jól oldja a vegyületet, akkor a kristályosodása sokkal nehezebben indul meg, és sok góc keletkezik, sok kisméretű kristály képződik. Ha pedig rosszul oldja az oldószert a hatóanyagot,

akkor a kristálynövekedés folyamata túl gyors, és nem lehet egységes egykristályt nyerni az oldatból.

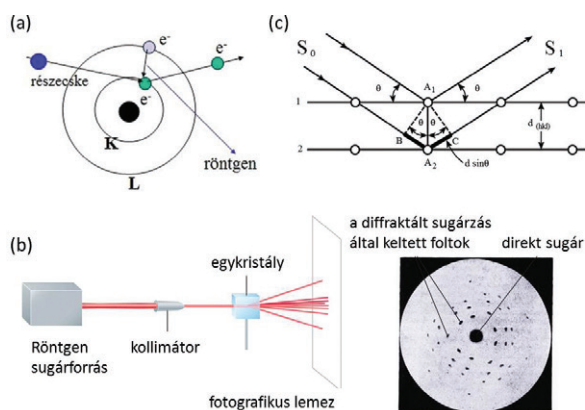
Oldószert	Mennyiség	Oldhatóság
Metanol	0,2 ml	Jó
Ammóniaoldat	0,6 ml	Közepesen jó
Aceton	0,45 ml	Közepesen jó
Ecetsav	0,6 ml	Közepesen jó
DKM	1,1 ml	Rossz
Etil-acetát	>1 ml	Nagyon rossz !!
Víz	>1 ml	Nagyon rossz !!

1. táblázat. Oldódási kísérletek különböző oldószerekben. A táblázat mutatja a 1,5 mg klopamid feloldásához szükséges oldószertérfogatokat.

A kristályosítást úgy kezdtük, hogy minden egyes ampullába 1,5 mg klopamidot tettünk és megpróbáltuk a lehető legkevesebb oldószertben feloldani. Ha kellett, az oldódást ultrahangos fürdővel is segítettük. Következtetésképpen azt vontuk le, hogy a klopamid közepesen poláris oldószerekben oldódik jól, és azon belül is a protikus oldószerekben, amik proton leadására képesek. Ezután az ampullákat parafilmrel befedtük, néhány apró lyukat szúrtunk a tetejére, ezzel szabályoztuk az oldószert párolgási

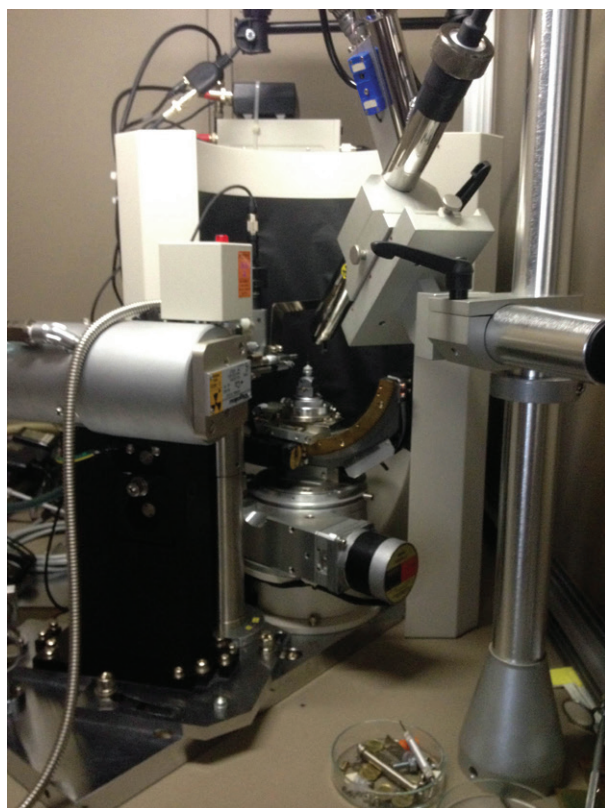


3. ábra. A klopamid kristályok mikroszkópos képe.



4. ábra. A röntgendiffrakció elmélete: (a) a röntgensugárzás keletkezése, (b) a berendezés elrendezése, (c) a beeső és visszavert sugárzás interferenciájának geometriai megjelenítése.

sebességét. A klopamidot 7-8 féle oldószerből próbáltuk meg kikristályosítani (1. táblázat), lassú párologtatással éjszakára a fülke alatt hagytuk. Másnap mikroszkóp alatt is megnéztük az összes ampullát. Mindegyikben megindult a kristályképződés, de csak két ampulla volt, amiben mérésre alkalmas méretű kristályokat is találtunk (3. ábra). Ezeknek egységességét polarizációs



5. ábra. Az egykristály röntgendiffrakciós berendezésről készült kép.

szűrővel ellátott mikroszkóp segítségével vizsgáltuk, és találtunk jónak tűnő kristályokat, de ezeknek a mérete nem volt megfelelő a méréshez, ugyanis a mérésre szánt egykristály egyik oldala sem lehet rövidebb mint 0,1 mm, és nem lehet hosszabb mint 0,5 mm. Az ammóniaoldatban találtuk meg a mérésre legalkalmasabb kristályokat, de nem volt egy kristály sem, ami megfelelt volna a kívánt paramétereknek, úgyhogy le kellett vágnunk belőlük. Kettő egykristályt vágtunk: egy kisebbet és egy nagyobbat, mindkettőt egy-egy mintatartó hurokra tettük, amelyen Paratone olajjal rögzítettük.

A röntgendiffrakció rövid elmélete

A diffraktométer röntgensövében úgy keletkezik a röntgensugár, hogy vákuumban a katódból (wolfram) nagy feszültség hatására kilép egy elektron, ami felgyorsul és beleütközik az anódba. Ennek okán az anód (réz) K-héjáról kilökődik egy elektron, amely egy, az L-héjon lévő elektronnal pótlódik (4.a ábra). A két héj közti energiakülönbség sugárzás formájában távozik, és ez az energia a röntgensugárzás hullámhossz tartományába esik. A mérés úgy zajlik, hogy a röntgensugarat átvezetjük egy kollimátoron, amely a kristályra fókuszálja a sugarakat (4.b ábra). A centrált sugarak körülbelül 97%-a áthalad a kristályon, és elnyelődik a direkt sugárfogóban, de a maradék 3%-a szóródik a kristályban lévő atomok elektronfelhőjén, ezt detektáljuk, ún. reflexiós képet kapunk. A sötétebb foltok az egyes síkseregekről szóródó, egymást erősítő sugarakat jelzik (4.b ábra). A sötétebb foltok ott jelennek meg, ahol a Bragg-egyenlet teljesül, azaz ahol a hullámok útkülönbsége megegyezik a hullámhossz egész számú többszörösével (Bragg-egyenlet: $n\lambda = 2d \sin \theta$, ahol λ a hullámhossz, d a rácscsíkok távolsága, θ pedig a beesési szög, 4.c ábra). Az egykristály röntgendiffrakciós berendezést az 5. ábra mutatja.

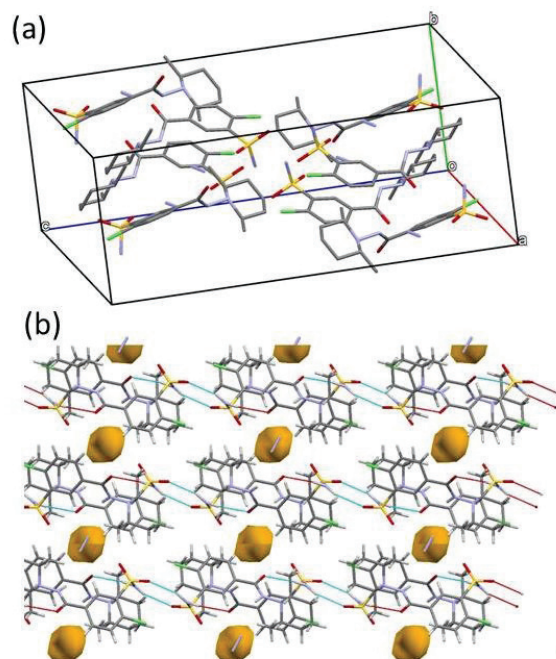
Mérés

A mérést a kristály minőségének tesztelésével kell kezdeni. Megállapítjuk, hogy az általunk optikai mikroszkóp és polárszűrő segítségével kiválasztott kristály tényleg alkalmas-e mérésre. A tesztelés során megnézzük, hogy megfelelő-e a szórási kép, és ebből már meg tudjuk határozni az elemi cellát. A tesztelés alkalmával csak néhány reflexiós képet készítünk (általában 4 darabot), hogy

lássuk, a kristály több irányból is megfelelő szórási képet ad-e. A teszteléskor kapott eredményeink felhasználásával már össze tudjuk állítani a mérési stratégiát. A mérési stratégia megadja, hogy a kristály összes reflexiójának kiméréséhez hogyan kell forgatnunk a kristályt, hány képet kell készítenünk különböző irányokból. A mérési stratégiához tartozik a kristály helyzetét leíró, elforgatását jellemző χ , ϕ és ω szögek megadása és a mérési idő kiszámítása. Az általunk végzett mérés a kikristályosított klopamidon összesen 22 órán keresztül zajlott (körülbelül 200 kép készült).

Kiértékelés

Minden méréshez hozzátartozik a kiértékelés, így természetesen az általunk végzetthez is. A kiértékelés azzal kezdődik, hogy különböző síkseregekről visszaverődő reflexiók helyét és intenzitását meghatározzuk, melyből az elemi cella pontos értékeit és a molekulaszervezetet is kiszámoljuk. Az atomi pozíciók megállapítása után a szerkezeti modell finomítására is szükség van. Mindezek után egy szoftver segítségével megjelenítjük a molekulát, és feltérképezzük benne a másodlagos kölcsönhatásokat. Saját eredményeink: elemi cella oldalak: $a=14,639 \text{ \AA}$, $b=9,525 \text{ \AA}$, $c=24,756 \text{ \AA}$; szögek: $a=90,00^\circ$, $b=100,99^\circ$, $\gamma=90,00^\circ$. A vizsgált kristályunk egy monoklin cella, ami azt jelenti, hogy minden oldala különböző hosszú és

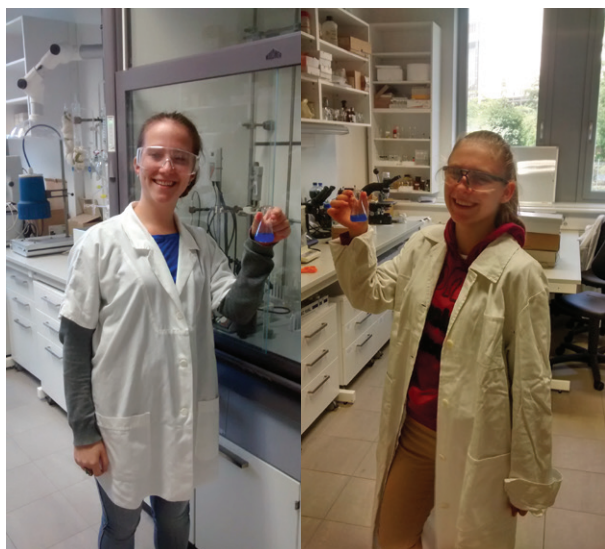


6. ábra. A klopamid molekula (a) elemi cellája és (b) a kristályában található üregek (sárga gömb)

két szöge 90° , a harmadik viszont nem egyenlő 90° -kal. Az elemi cellában 8 molekula van (6.a ábra). Kiértékeléskor még azt is észrevehettük, hogy az általunk vizsgált kristály szerkezetében üregek találhatók (ábrán sárga gömbök), és ezek az üregek oldószert tartalmaznak (6.b ábra). Így kaptuk meg a röntgendiffrakciós mérés során a molekulák és oldószerek elhelyezkedését a kristályban.

Köszönet nyilvánítás

Szeretnénk köszönetet mondani a Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpontjának, hogy helyet, eszközöket és lehetőséget biztosított nekünk a kutatási gyakorlathoz. Köszönjük szépen Lendvayné Győrik Gabriellának, hogy egész héten olyan sok figyelemmel halmozott el minket, és, hogy megszervezte és lebonyolította az egész táborot. Végül pedig hatalmas köszönettel tartozunk témavezetőinknek: May Nórának, Holczbauer Tamásnak, Gál Tamásnak és Bombicz Petráknak. Köszönjük ezt az elképesztő és felejthetetlen hetet.



Na-poliakrilát alapú superabszorbens polimerek vizsgálata

Fehértói-Nagy Lili

ELTE Apáczai Gimnázium, Budapest



Bevezetés

Az idén hetedik alkalommal megrendezett AKI Kíváncsi Kémikus kutatótábor keretén belül egy hétig dolgozhattunk együtt az MTA TTK vegyészeivel, és lehetőségünk volt egy rövid projektet elkészíteni különféle témákban. Én a Polimer Kémiai Kutatócsoport laboratóriumában dolgozhattam Dávid Borbálával, a budapesti Karinthy Frigyes Gimnázium tanulóival, ahol superabszorbens polimerek különböző tulajdonságait vizsgáltuk. Munkánk során előállítottunk egy ilyen polimert, majd különböző vizsgálatok során összehasonlítottuk tulajdonságait egy ipari mintáéval.

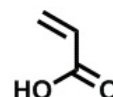
A kutatás témája

A superabszorbens polimerek (SAP-ok) olyan óriásmolekulák, amelyek nagy mennyiségű vizet (akár tömegük több százszorosát) képesek magukba szívni és magukban tartani. Igen széles körben felhasználhatók: mezőgazdaságban páratartalom-szabályzásra, és optikai rostok készítésére is használják, de legfontosabb szerepük a pelenkák és tisztasági betétekben a nedvszívás. Itt lényegesek lehetnek a polimer különböző kémiai, illetve fizikai jellemzői, ilyenek például a polimer nyomás alatti nedvfelszívóképessége, a termékben a monomer és a polimer aránya, vagy a gélerősség. Ezek javítására és változtatására különböző módon lehet variálni a polimer előállításához használt körülményeket. Ezek az anyagok általában nátrium-hidroxiddal részben semlegesített poliakrilsavból készülnek, kutatásunk során mi is ilyen összetételű SAP-ot állítottunk elő, és vizsgáltunk.

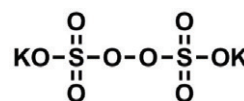
Kísérleti rész

i) A polimer előállítása

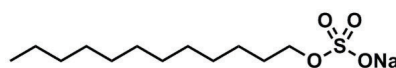
A recept alapján az első lépés az akrilsav (1a. ábra) részleges semlegesítése volt, melyet nátrium-hidroxiddal való kevertetéssel értünk el. Akrilsav és nátrium-hidroxid vizes oldatait összekevertük, így történt a részleges semlegesítés. A polimerizációban, amely egy inverz szuszpenziós polimerizáció, kálium-perszulfátot (1b. ábra) használtunk iniciátorként, és N,N'-metilén-bisz-akrilamidot alkalmaztunk keresztkötőként a térhálós szerkezet elérésének érdekében. Tenzidként nátrium-dodecilszulfátot (1c. ábra) használtunk, szerves (apoláros) fázisként pedig hexánt.



1a ábra Akrilsav molekula

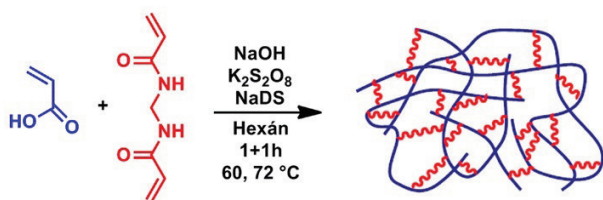


1b ábra Kálium-perszulfát



1c ábra Nátrium-dodecilszulfát

A reakció sematikus egyenlete a 2. ábrán látható. Az oldat refluxoltatása után inert közegbe helyezve egy óráig 60 fokon, majd egy óráig 72 fokon folyt a polimerizáció. A polimerizációhoz használt laborberendezések a 3. ábrán láthatók.



2. ábra A polimer előállításának sematikus reakcióegyenlete



3. ábra A polymerizációhoz használt laborberendezések

Az oldószert vákuumbepárlással eltávolítottuk, a polimert metanollal átmostuk, majd leszűrtük, és 50 fokon egy éjszakán keresztül szárítottuk. A polimert sikerült előállítanunk, fizikai tulajdonságai elvárásainknak megfeleltek.

ii) A polimeren végzett kísérletek

Az előállítást követően meg szeretnénk volna vizsgálni, hogy különböző pH-jú oldatokban milyen mértékben duzzad a polimer. A terméket pufferoldatokba (pH = 2, 7, 11, és kontrollként desztillált víz) helyeztük, majd 10 óra eltelte után összehasonlítottuk a duzzadásfokokat. A 4. ábrán egy száraz és egy duzzasztott hidrogél látható, amiből megállapítható, hogy a polimerünk igen nagymértékben képes duzzadni vizes közegben.



4a. ábra A száraz hidrogél

A vizsgálat eredménye az 5. ábrán levő grafikonon látható. Leolvasható, hogy a polimer savas közegben alig, magasabb pH-n jobban, de legjobban semleges közegben duzzadt meg. Ennek magyarázata, hogy savas közegben a polimerben levő akrilsav karboxilcsoportjai protonált állapotban vannak, ezért a vízmolekulák csak gyengébb, H-kötés-szerű kölcsönhatással



4b. ábra A duzzasztott hidrogél



5. ábra Saját polimer duzzadásfoka a pH és ionerősség függvényében

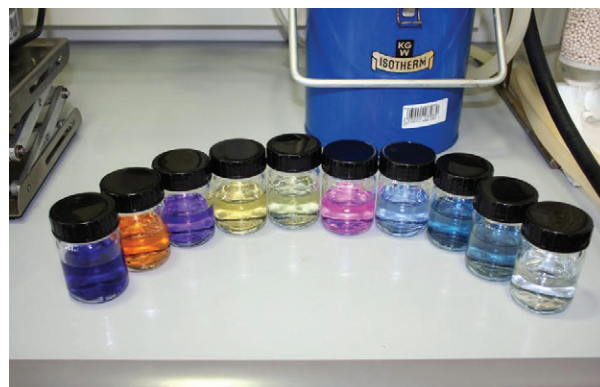
tudnak a térhálóban maradni. Lúgos közegben a karboxilcsoport protont ad le, és a karboxilátcsoport a vízmolekulákkal erősebb, ionos jellegű kölcsönhatást tud létrehozni, ez járul hozzá a nagyobb mértékű duzzadáshoz. Semleges közegben a két, előbb említett kölcsönhatás együttesen hat, ezért itt tud legjobban megduzzadni a polimer. Kitűnik még, hogy a desztillált vízbe helyezett termék duzzadásfoka messze meghaladja az összes pufferoldatban levő polimerét pH-tól függetlenül. Ennek oka, hogy desztillált vízben az ionerősség kicsi, ezért a duzzadás sokkal jelentősebb, mint a semleges pufferoldatban.

iii) Kísérletek ipari hidrozselékkal

Nem csak a saját polimerünkkel kísérleteztünk, ipari 'hidrozseléket' is vizsgáltunk, ezzel hasonlítva össze az általunk előállított hidrogél duzzadási tulajdonságait. Különböző indikátorokkal színezett pufferoldatokba helyeztünk egy-egy hidrogél golyót. A fontos adatokat az 1. táblázatban tüntettük fel, a 6. ábra pedig az iniciátorral festett oldatokat mutatja sorban. 24, illetve 48 óra eltelté után megvizsgáltuk a duzzadásfokokat.

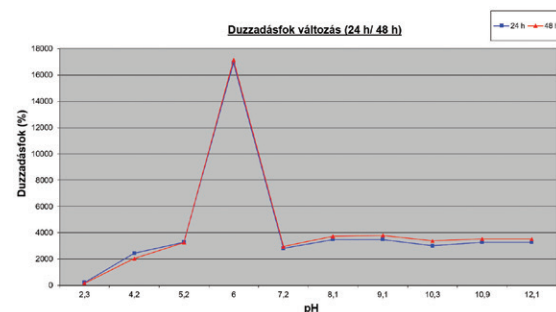
A kísérlet eredményei konzisztensek voltak a saját polimerünk vizsgálata során megfigyelttel, itt (7.

pH	indikátor	szín
2,3	kristályibolya	sötétkék
4,2	metilnarancs	narancssárga
5,2	brómfenolkék	lila
6 (desztillált víz)	-	-
7,2	metilnarancs	halványsárga
8,1	timolkék	halványzöld
9,1	fenolftalein	rózsaszín
10,3	timolkék	halványkék
10,9	alkálilkék	acélkék
12,1	alkálilkék	halványkék



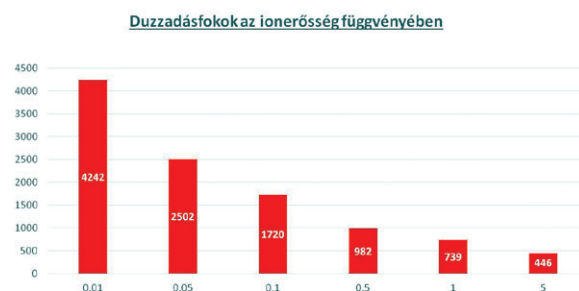
6. ábra Az indikátorokkal színezett pufferoldatok

ábra) azonban látható, hogy a teljesen semleges (7-es pH) közegnél is jobb feltételeket biztosít a duzzadáshoz a 6 körüli pH. Szerettük volna még az ionerősség hatását is megvizsgálni, ehhez különböző koncentrációjú (0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1 illetve 5 mol/dm⁻³) nátrium-klorid oldatokba helyeztünk egy-egy hidrogél golyót, és 24 óra eltelté után mértük meg a duzzadásfokokat.



7. ábra Hidrogél golyók duzzadásfoka a pH függvényében

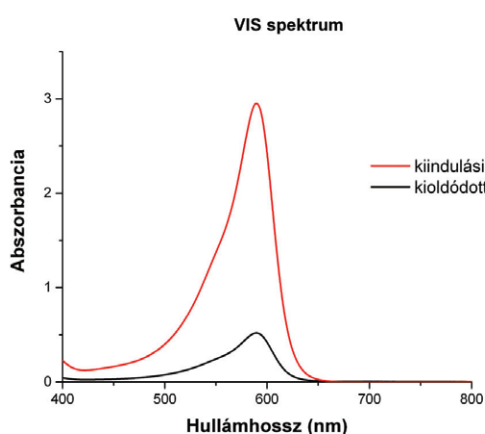
A 8. ábrán látható ennek a kísérletnek az eredménye. Látszik, hogy az ionerősség növekedésével a duzzadásfok egyre csökken, és a kapott pontok exponenciális görbére illeszkednek.



8. ábra Hidrogél golyók duzzadásfoka az ionerősség függvényében

Ezt az ozmotikus nyomás megváltozásával lehet magyarázni - az ionerősség növekedése csökkenti a térháló nedvfelszívó-képességét, mert a térhálózathoz képest a külső oldat egyre koncentráltabb. Ezzel magyarázható az is, hogy a pH vizsgálatok során a kontrollként használt desztillált vizes oldatban a polimerek sokkal jobban duzzadtak, mint a pufferoldatokban.

Utolsó kísérletünk egy kioldódásvizsgálat volt. Az előzőleg pufferoldatban levő, indikátorral színezett golyók desztillált vízbe való áthelyezésük



9. ábra Kioldódásvizsgálat a 4-es pH-jú pufferoldatban duzzasztott hidrozselé esetén

után látszólag zsugorodtak. Kíváncsiak voltunk, hogy az indikátoroldatból felvett színanyagot a golyó kibocsátotta-e magából. Ennek megállapítására az indikátoros pufferoldat és kioldódott, desztillált vizes oldat színanyagait UV-VIS spektrofotometriával összehasonlítottuk. A 9. ábrán a 4-es pH-jú pufferoldatra kapott eredmények láthatóak. Ez alapján valóban megfigyelhető kioldódás, hiszen a csúcsok helye közel azonos (600 nm körüli, amely a korábban látott narancssárga színű oldatról készült), a kis eltolódás a pH különbségből ered, ami részben megváltoztatja az indikátor színét. Ezzel tulajdonképpen igazoltuk, hogy a polimer valóban képes arra, hogy leadjon korábban felvett anyagokat, így tényleg alkalmas lehet például műtrágyázásra is.

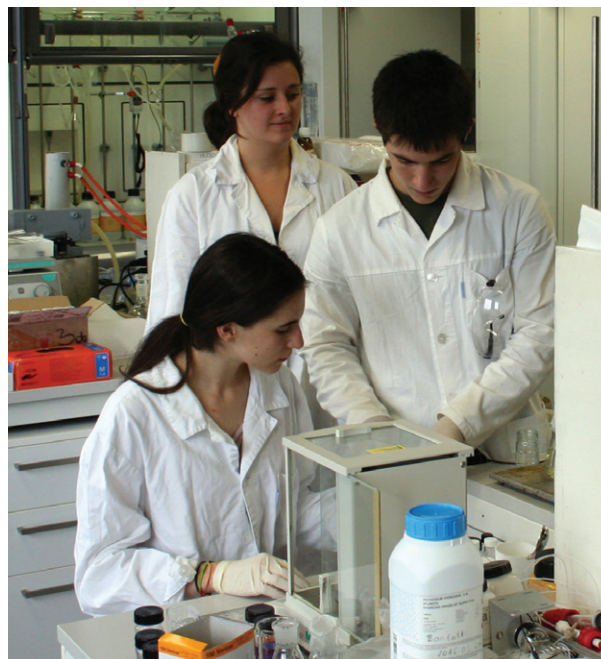
Összefoglalás

A táborban eltöltött hét alatt jobban megismerkedhettünk a laboratóriumi kutatómunkával, és lehetőségünk volt egy kisebb

projektet elkészíteni. Kísérleteink során igazoltuk, hogy a nátrium-poliakrilát alapú szuperabszorbens polimerek duzzadása pH- függő, valamint, hogy az ipari termékek hasonlóan viselkednek az általunk előállítottal. Megerősítettük még, hogy a duzzadásfok exponenciálisan csökken az ionerősség növekedésével, illetve, hogy a hidrogélek alkalmasak különféle molekulák felvételére és leadására vizes közegben. Az itt végzett kísérletek eredményei önmagukban nem képeznek egy új, felfedezésekkel teli tudományos munkát, azonban alapul szolgálhatnak későbbi projektekhez és kutatásokhoz, valamint ötleteket adhatnak, elgondolkodtathatnak mind a témával, mind a tudományos kutatással kapcsolatosan. Szerintem a téma, amivel foglalkoztunk, érdekes volt, és miután a kutatótáborban kissé megismerkedtünk vele, további olvasmányok, kérdések és akár kutatások is származhatnak majd az itt szerzett tapasztalatokból.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Stumphauser Tímeának, Pásztói Balásznak és Bányai Kristófnak, hogy előkészítették a projektet és foglalkoztak velünk, folyamatosan segítettek a hét során. Szeretném megköszönni még az MTA TTK-nak, hogy biztosították a helyszínt és az erőforrásokat, valamint Lendvayné Győrik Gabriellának a tábor szervezését és a sok gondoskodást!



Gépkocsikban használt hidrogén tüzelőanyag-cellák

Bencsik Blanka

Bolyai Tehetséggondozó Gimnázium és Kollégium, Zenta

Pánczél József

Kecskeméti Református Gimnázium, Kecskemét



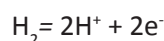
Bevezetés

Napjainkban szinte már elképzelhetetlen számunkra, hogy a mindennapi tevékenységeink elvégzéséhez ne vegyünk igénybe valamilyen tömegközlekedési eszközt vagy a saját személygépkocsinkat. Bár közlekedni szükséges, és egy utazás lehet gyors, kényelmes és élvezetes is, de tudnunk kell, hogy mindezért fizetnünk kell. A járművek használatakor, a fosszilis energiahordozók elégetésekor szennyezzük a környezetet, növeljük a légkörben az üvegházhatású szén-dioxid koncentrációját, mindeközben a világ fosszilis energiakészlete évről-évre rohamosan csökken. Ahhoz, hogy a jövőben is fenntarthassuk az akadálymentes közlekedést, sürgősen új üzemanyag után kell néznünk.

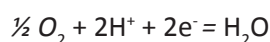
A hidrogén több szempontból is megfelel a célnak. Elsősorban azért, mert a világ bármely pontján előállítható reformálással, vagy akár megújuló energiaforrások felhasználásával. Emellett a hidrogén égése során víz keletkezik, tehát gyakorlatilag nincs környezetszennyező hatása. Ahhoz, hogy a hidrogén üzemanyagként szolgálhasson, ú.n. tüzelőanyag-cellákra van szükség, amelyekben egy elektrokémiai folyamat játszódik le, és a hidrogén elektromos árammá alakítható. A tüzelőanyag-cellának több változata létezik, a kutatótáborban mi a protonvezető membrános változatunkkal (*PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) foglalkoztunk. Az elektrokémiai reakció a membránelektrod-együttesen (membrane electrode assembly: MEA) játszódik le, amely egy anód és egy katód oldali elektródból, valamint az őket elválasztó protonvezető membránból áll. A Nafion

protonvezető membrán egy összetett szerkezetű fluoropolimer, amely szulfonsav-csoportokat tartalmaz. A hidrogén oxidálása során keletkező protonok ezen negatív csoportokon történő „ugrálása” által valósul meg a protonvezetés a tüzelőanyag-cellában.

A tüzelőanyag-cella működése során a hidrogén az anód oldalra érkezik, itt protonná oxidálódik elektron leadása közben.



Az elektronok egy külső áramkörön keresztül jutnak el a katódra, miközben meghajtják a fogyasztót. A protonokat pedig a protonvezető membrán vezeti át a katód oldalra. Ide érkezik az oxigén, amely reagál a protonokkal és elektronokkal víz keletkezése közben.



Felmerül bennünk a kérdés, hogy ha van hidrogén, van tüzelőanyag-cella, akkor miért nem működnek már most ezzel a gépjárművek? Sajnos ez az eljárás még korántsem működik tökéletesen, számos probléma vár megoldásra.

A fenti reakciók maguktól nem mennek végbe. Szükség van katalizátorokra, amelyek aktiválják a hidrogént és az oxigént. A leghatékonyabb katalizátor mindkét esetben a platina, amit leggyakrabban aktív szén hordozón rögzítenek. Ennek viszont több hátránya is van. A platina nagyon drága, továbbá stabilitási problémákkal is számolnunk kell. Másrészt, ha a hidrogént reformálás útján állítják elő, mindig tartalmaz kis mennyiségben szén-monoxidot, amely jelentősen rontja a platina aktivitását, mérgezi a katalizátort az által, hogy a CO irreverzibilisen megkötődik a Pt felületén.

Az AKI Kíváncsi Kémikus tábor ideje alatt bekapcsolódtunk a kutatásba, amelynek célja az volt, hogy ezeket a problémákat a hagyományos szénhordozós platina katalizátor módosításával orvosoljuk. A témán Joy Chatterjee-vel, az American International School of Budapest tanulóival közösen dolgoztunk.

Munkánk során a platinát $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2$ -C vegyes oxid - szén kompozit hordozóra választottuk le. A volfrám a platinához képest kevésbé pozitív potenciálokra képes disszociálni a vizet, így OH csoportok alakulnak ki rajta. A W-on elhelyezkedő OH csoport és a Pt-án elhelyezkedő CO reagál egymással, miközben CO_2 keletkezik. Ezzel jelentősen megnövekszik a CO tolerancia. A TiO_2 rácsszerkezete hasonló a WO_2 -éhez, így stabil szerkezetet alkotnak, ezzel biztosítják a tartós működést.

Kísérleti rész

Katalizátor előállítás

A kísérleti folyamatot a katalizátorhoz szükséges platina hordozóra történő leválasztásával kezdtük. A platinát hexakloro-platinasavból nyertük (1. ábra). A már korábban leírt összetételű hordozót etil-alkoholban szuszpendáltuk.

Ezt követően a szuszpenziót harminc percre ultrahangos fürdőbe tettük a részecskék tökéletesebb elkeveredése érdekében. A harminc perc leteltével a szuszpenziót olajfürdőbe helyeztük, melynek hőmérsékletét folyamatosan $65\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottuk. Redukálószerként



1. Ábra. A hexakloro-platinasav etil-alkoholos oldata

etilén-glikol és nátrium-borohidrid elegyét alkalmaztuk. A redukáló ágenszt nagyon lassan, fecskendőpumpával adagoltuk a szuszpenzióhoz,

amelyet adagolás után további 3 órán keresztül $65\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottunk. Miután lejárt az idő, sósav hozzáadásával csökkentettük a szuszpenzió pH-ját, így a platina részecskék leváltak a hordozó felületére. A műveletsort a katalizátor mosásával folytattuk, amely során a szilárd fázist centrifugálással választottuk el a folyadékfázistól (2. Ábra).

Ciklikus voltammetriás vizsgálatok

Az elkészült katalizátor CO-toleranciáját ciklikus voltammetriával, CO-stripping módszerrel vizsgáltuk. Ehhez a katalizátor mintákat szénüveg



2. Ábra. Az elkészült katalizátor szűrése centrifugálással

munkaelektrodra vittük fel. Az elektródot minden katalizátor-felvitel előtt $0,05\text{ }\mu\text{m}$ szemcseátmérőjű alumínium-oxid porral tükörsimára políroztuk, majd ultrahangos fürdőben először vízben tisztítottuk, majd izopropanolban, végül ismét vízben áztatva, hogy minden szennyeződést eltávolítsunk. A mintából ezután homogén tintát készítettünk: 5 mg katalizátor port $0,5\text{ cm}^3$ etilén-glikol, $0,2\text{ cm}^3$ izopropanol és $0,03\text{ cm}^3$ Nafion oldat keverékében szuszpendáltunk ultrahangos fürdőben 45 percig. Ezután $0,0013\text{ cm}^3$ szuszpenziót cseppentettünk az elektród felületére, majd 30 percig infralámpa alatt szárítottuk, ügyelve arra, hogy a tinta egyenletesen borítsa be az elektród felületét. Ellenelektrodnak Pt szálát, referencia elektródnak pedig normál hidrogén elektródot használtunk. Az alkalmazott elektrolit $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ oldat volt. A mérések előtt az elektródot ciklikus polarizálással aktiváltuk 100 cikluson keresztül $0,05$ és $1,25\text{ V}$ között 1 V/s polarizációs sebességgel. Ezután CO gázt buborékolattunk át az elektroliton 30 percig, mialatt a munkaelektrodot állandó $0,05\text{ V}$ potenciálon tartottuk, majd argon vagy

hidrogén átbuborékolatásával eltávolítottuk a folyadékfázisból a CO-t. Ezután ciklikus polarizációt végeztünk 0,01mV/s sebességgel 0,05 és 1,05 V tartományban. Az összehasonlítás érdekében 40 m/m% Pt-tartalmú Pt/C katalizátoron is elvégeztük a fenti mérést.

A katalizátor felvitele gázdifúziós rétegre szitanyomással

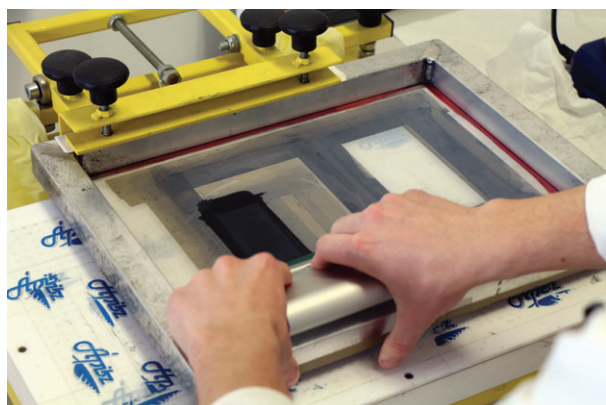
A MEA készítésének első lépése során az elkészült katalizátort szitanyomással felvittük a gázdifúziós rétegre, amely a mi esetünkben szénpapír volt (3. Ábra).

Ehhez az előállított katalizátort szuszpendáltuk, egy úgynevezett katalizátor tintát készítettünk: 156 mg katalizátort szuszpendáltunk 0,97 ml etilén-glikol, 1,92 ml Nafion oldat és 0,32 ml izopropanol elegyében, az elegyet 30 percig ultrahangos fürdőben, majd 30 percig mágneses keverővel kevertük.

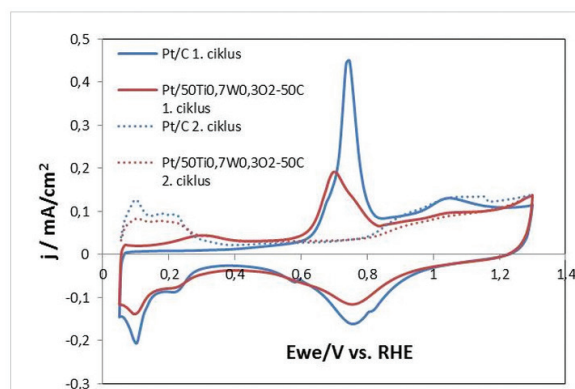
A szitázandó szénpapírt 4 x 4 cm-es méretre vágtuk, szitanyomás előtt lemértük a tömegét. Szitanyomás után a szénpapírt 110 °C-on 12 órán keresztül szárítottuk vákumban. A szénpapír szitázás előtti és utáni tömegkülönbségéből megkaptuk a szitázás során a szénpapírra felvitt katalizátor mennyiségét. Kétszeri szitázás során sikerült elérni a célként kitűzött 0,4 mg/cm²-es platinatartalmat.

MEA készítése

A megfelelő Pt-tartalmú, szitázott anód, illetve katód oldali szénpapírt, valamint a Nafion membránt méretre vágtuk, precízen pozicionáltuk, majd fűthető présszel 120 °C-on 4,5 tonnával 3 percen keresztül préseltük. Az így előállított MEA-t beszereltük a cellába.



3. Ábra. A katalizátor felvitele a gázdifúziós rétegre szitanyomással



4. Ábra. CO stripping voltammetriás mérési eredmények, Pt/C (kék) és Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂-C (piros) katalizátorokon. A görbét 0,5 M H₂SO₄ elektrolytban, 10 mV/s polarizációs sebességgel, 25 °C-on vettük fel.

Tüzelőanyag-cellás mérések

A mérés során vizsgáltuk egy kereskedelemben kapható (40 % Pt/C Quintech) katalizátorból készített MEA CO-toleranciáját, vagyis azt, hogy milyen aktivitáscsökkenést eredményez 100 ppm CO szennyezés a hidrogénáramban. A mérést 16 cm²-es MEA-val végeztük, 85 °C-on. A H₂ és O₂ gázokat a cellába jutás előtt vízzel telítettük 80 °C-on, áramlási sebességük 120 ml/perc volt, nyomásuk a cellában 2 bar. Mérés előtt a MEA-t 3 órán keresztül aktiváltuk 0,6 V-on 70 °C-on, miközben az oxigént °C-on telítettük, a hidrogént pedig nem telítettük vízzel. A tüzelőanyag-cellás mérés során az áramsűrűség függvényében mértük a cella feszültségét.

Eredmények

Ciklikus voltammetriás mérések

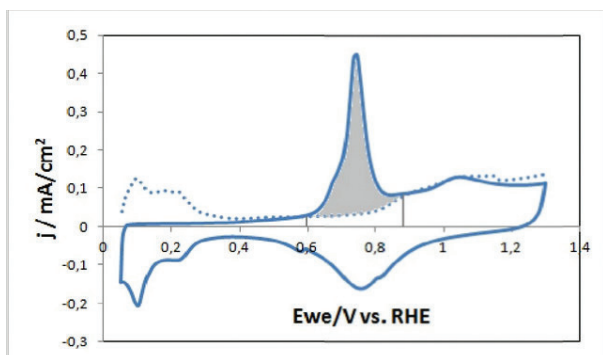
A 4. ábrán a diagramon a mért áramsűrűség értékeket ábrázoltuk a munkaelektrod referenciaelektrodhoz viszonyított potenciáljának függvényében. A ciklikus voltammetriás mérések során a potenciál pozitív irányba történő pásztázásával az oxidációs folyamatok, negatív irányban pedig a redukciós folyamatok követhetők nyomon. Az áramsűrűség növekedése, tehát a csúcsok azt jelölik, hogy elektrokémiai folyamat megy végbe. A hagyományos szénhordozós platina katalizátor (kék) CO-oxidációs csúcsmaximuma 750 mV-nál található, míg a módosított hordozós katalizátoré (piros) 50 mV-tal kevésbé pozitív

irányba, 700 mV-ra tolódott. Ez azt mutatja, hogy a módosított katalizátor megnövekedett CO toleranciával rendelkezik.

Az 5. ábrán a CO oxidációhoz rendelhető töltésmennyiségnek megfelelő terület látható. Ezt úgy kaptuk meg, hogy az első ciklusban meghatározott integrálból (területből) levontuk a második ciklus ugyanazon potenciáltartományban kapott integrálját. A kapott töltésmennyiségből és a katalizátor tömegéből a következő képlet segítségével határozható meg a katalizátor elektrokémiailag aktív fajlagos (tömegre vonatkoztatott) felülete (ECSA_{CO}):

$$\text{ECSA}_{\text{CO}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = \frac{\text{töltés} (\mu\text{C})}{10 \cdot 420 \left(\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \right) \cdot \text{Kat. menny. (mg)}}$$

ahol $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ az 1 cm^2 felülethez rendelhető töltés mennyisége CO esetében. Eredményül azt kaptuk, hogy a $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C hordozós Pt aktív felülete ($40,6 \text{ m}^2/\text{gPt}$) jelentősen magasabb, mint a módosítatlan Pt/C ($32,9 \text{ m}^2/\text{gPt}$) mintáé, tehát módosított katalizátornál nagyobb a katalizált folyamat lejátszódásához szükséges aktív helyek száma.

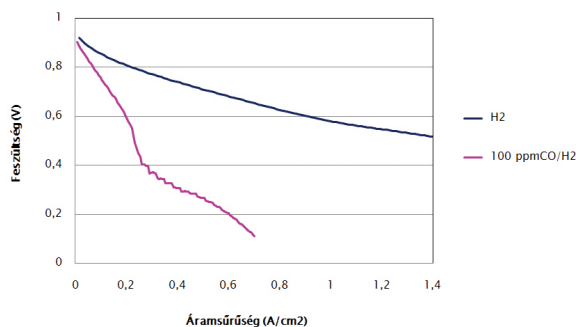


5. Ábra. Az elektrokémiailag aktív felület (ECSA) meghatározása CO stripping voltammetriás mérés alapján kapott oxidációhoz rendelhető töltésmennyiségből

Tüzelőanyag-cellás mérések, a CO-mérgezés jelenségének szemléltetése

A 40 % Pt/C Quintech katalizátorból készített MEA-n mért polarizációs görbéket a 6. ábrán mutatjuk be.

Az ábrán látható, hogy a CO-dal szennyezett hidrogén betáplálása során a cella aktivitása (vagyis a cella feszültsége) gyorsan csökken az áramsűrűség növelésével, míg tiszta hidrogén esetében csak enyhe aktivitáscsökkenés tapasztalható. Mindez rámutat a CO-toleráns



6. Ábra. Tüzelőanyag-cellás mérés, a CO-tolerancia bemutatása 40 % Pt/C (Quintech) katalizátorból készített membránelektrod-együttesen

katalizátorok fejlesztésének fontosságára.

Összefoglaló

Munkánk során platinát választottuk le hagyományos aktív szénre és módosított kompozit hordozóra, majd a kapott katalizátorokon elektrokémiai vizsgálatokat végeztünk. Ezek során megállapítottuk, hogy a módosított hordozós katalizátor CO-toleranciája, valamint az elektrokémiailag aktív felülete nagyobb, mint a hagyományos aktív szén hordozós platináé. Ezután egy kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorból membránelektrod-együttest készítettünk, amelyen tüzelőanyag cellában szemléltettük a CO-mérgezés jelenségét. A CO hiányában és jelenlétében rögzített polarizációs görbék jól látszik a CO-tolerancia növelésének fontossága.

Egy hét alatt az MTA TTK laboratóriumaiban rengeteget kísérleteztünk, számoltunk és mértünk. Ám ez idő alatt nemcsak mérési eredményeket kaptunk, hanem számos élményt, tapasztalatot és barátságot is, amit sosem fogunk elfelejteni. Köszönjük témavezetőinknek, Gubán Dorottyának és Dr. Szabó Ervinnek, hogy néhány napig együtt dolgozhattunk velük egy nagyon érdekes és fontos kutatási témán.



Érzékelők a bolt polcáról - természetes szenzorok

Ürmös Ádám

Ecole Européenne de Bruxelles I Uccle, Brüsszel



Bevezetés

Kutatásunk során a természetben megtalálható és mindennapjainkban használt alapanyagokból készítettünk kémiai érzékelőket, más néven természetes szenzorokat. Egyszerű analitikai eszközöket fejlesztettünk ki, amiket mindenki elkészíthet és használhat kvalitatív mérésekre. Az érzékelők kifejlesztésével azt szeretnénk volna elérni, hogy nagyobb anyagi ráfordítás nélkül fontos információkat kaphassunk például egy vizsgált termék minőségéről, vagy az adott környezet biztonságát illetően.

Kutatásunk rövid bemutatása

Az AKI kutatói 2015-ben három cikkben [1-3] tárgyalták két természetes anyag, a cellofán és a kurkuma gyökérben található színezőanyag, a kurkumin tulajdonságait és alkalmazhatóságukat. Kutatótáboros munkánk során a Funkcionális Határfelületek Kutatócsoport munkatársai, Pávai Mária és Paszternák András témavezetők irányításával a hivatkozott cikkekben kidolgozott módszerek alkalmazási lehetőségeit vizsgáltuk Beckwith Éduával, a Kecskeméti Református Gimnázium tanulóval közösen.

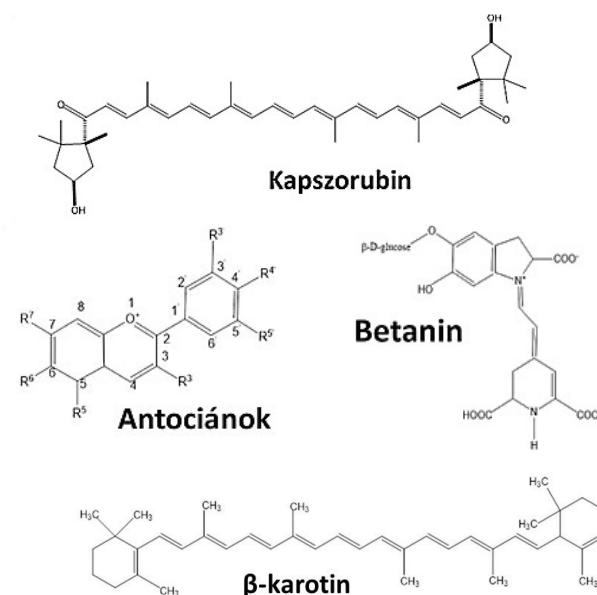
A kutatótáborban első utunk nem a laborba, hanem a piacra és a boltba vezetett, ahol beszereztük az érzékelőhöz szükséges alapanyagokat, amelyekkel azután megkezdtük a labormunkát.

A cellofán mint érzékelő felület alkalmazása a természetes és mesterséges színezékek megkülönböztetésére

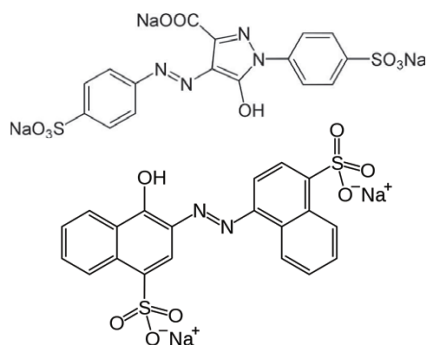
Napjainkban az élelmiszeripar nagy mennyiségben használ természetes vagy szintetikus ételszínezé-

keket, nagy részben a gyártás során bekövetkezett színvesztés pótlására. Élettani szempontból azonban nem mindegy, hogy milyen eredetű az élelmiszerhez hozzáadott színezék. Természetes színezékeket már régóta fogyaszt az emberiség, hiszen a zöldségek, gyümölcsök színét is ezek a vegyületek adják. Ilyen a pirospaprikában található kapszorubin, a vöröshagyma antociánjai, a cékla élénk vörös színét adó betanin vagy a sárgarépa-ban lévő béta-karotin.

Az élelmiszeripar olyan mesterséges színezékeket is használ, mint például az azo-festékek, amelyek egészségügyi kockázatot jelentenek (az elmúlt évtized kutatásai bizonyították, hogy több betegség és fejlődési rendellenesség kialakulásához is közvetlenül hozzájárulhatnak). Ilyen festék például a tartrazin, mely allergiás reakciókat is kiválthat, és bizonyítottan hatással van gyermekeknél a hiperaktivitás kialakulásában.



képletek 1. Természetes ételfestékek



képletek 2. Mesterséges színezékek

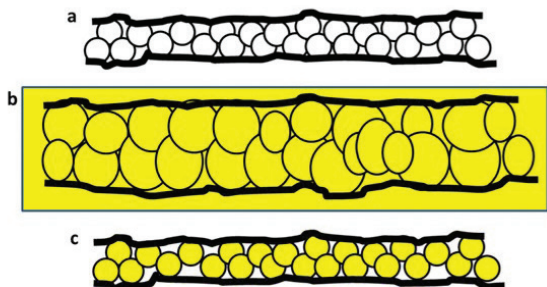
Cellofánnal végzett megfestéses kísérletek

Ez a gyors, kvalitatív analitikai módszer tulajdonképpen a befőzési cellofán néven forgalomban lévő cellofánfóliából vágott csíkok megfestéséből áll. A mintaoldatokban 24 óráig áztattunk cellofáncsíkokat, majd meggyőződünk róla, hogy felvették-e a mintaoldat színét.

Az azo-festékek hatását vizsgáltuk a fent leírt módszerrel: cellofáncsíkokat áztattunk azorubinba és tartrazinba. Az azo-festékek színező hatása már 10 perc után is érzékelhető volt. Milli-Q (ionmentes) vízzel végzett öblítés és szárítás után az azorubin láthatóan vörösre, a tartrazin citromsárgára festette a cellofáncsíkokat.

A cellofáncsíkokat természetes színezőanyagokkal is megpróbáltuk megfesteni: reszelt sárgarépa, cékla, hagyma és grapefruit kifacsart levében áztattuk a cellofánt. A zöldség-, gyümölcsleből kiemelt cellofán tesztszíkokat Milli-Q vízzel öblítettük, ami után az eredmény egyértelműen látható volt: a fenti természetes színezékek közül egyik sem festette meg a cellofáncsíkjainkat.

Ugyanezzel a módszerrel jártunk el egy másik természetes színezék, a kurkuma gyökérből nyert kurkumin esetében is. 2 g őrölt kurkumát 25 ml Milli-Q vízbe kevertünk, 24 óra múlva az oldatot



1. ábra A cellofán duzzadásának és színezésének vázlata.

leszűrtük, cellofáncsíkot merítettünk bele. Öblítés és szárítás után látszott, hogy a kurkumás oldatban áztatott csíkok citromsárgák lettek. Ez a természetes színezékek között kivételes viselkedésnek számított.

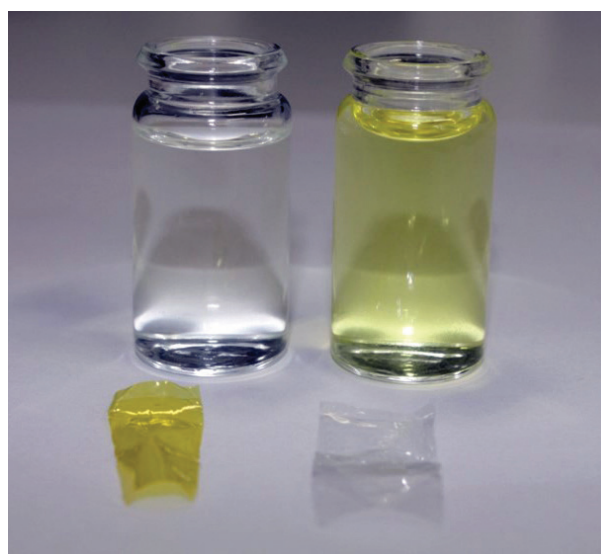
Mivel természetes színezőanyagok molekulaszervezete jelentősen eltér az azo-festékekétől, arra lehetett következtetni, hogy a cellofán színezhetőségének szelektivitása a festőmolekulák szerkezetétől függ.

minta	színezőanyag	a cellofán megfestési kísérletének eredménye
cékla	betanin	nem festette meg
sárgarépa	β -karotin	nem festette meg
vöröshagyma	antociánok	nem festette meg
grapefruit	likopin, karotinoidok	nem festette meg
őrölt kurkuma	kurkumin	sárgára festette
maxcolor málnapiros	azorubin	pirosra festette
maxcolor citromsárga	tartrazin	sárgára festette

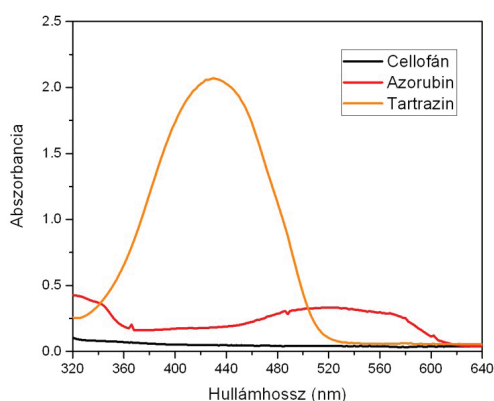
A cellofáncsík alapú vizsgálati módszer a gyakorlatban, a módszer jellemzése

A kimosási teszt

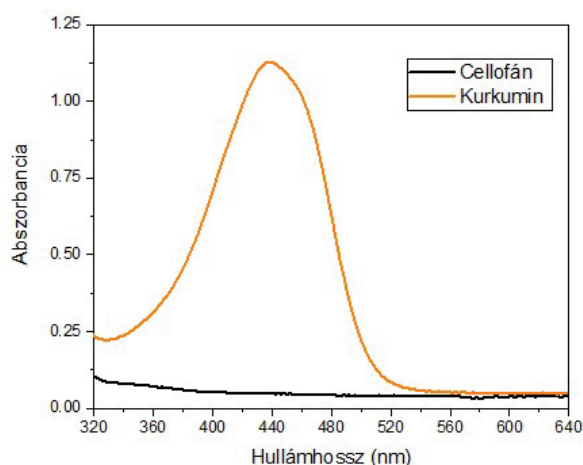
A megfestett cellofáncsíkok vizes áztatása során kiderült, hogy a cellofánból a kurkumin nem, csak a vizsgált mesterséges színezékek voltak kioldhatók. A csíkokat megfestő kurkumin színe, a tartrazinnal ellentétben még az egynapos áztatás után is megmaradt.



2. ábra A kimosási teszt eredménye: Balra kurkumin, jobbra tartrazin.



3. ábra Az azo-festékekkel megfestett cellofán abszorpciós spektruma a festetlen cellofánéhoz viszonyítva.



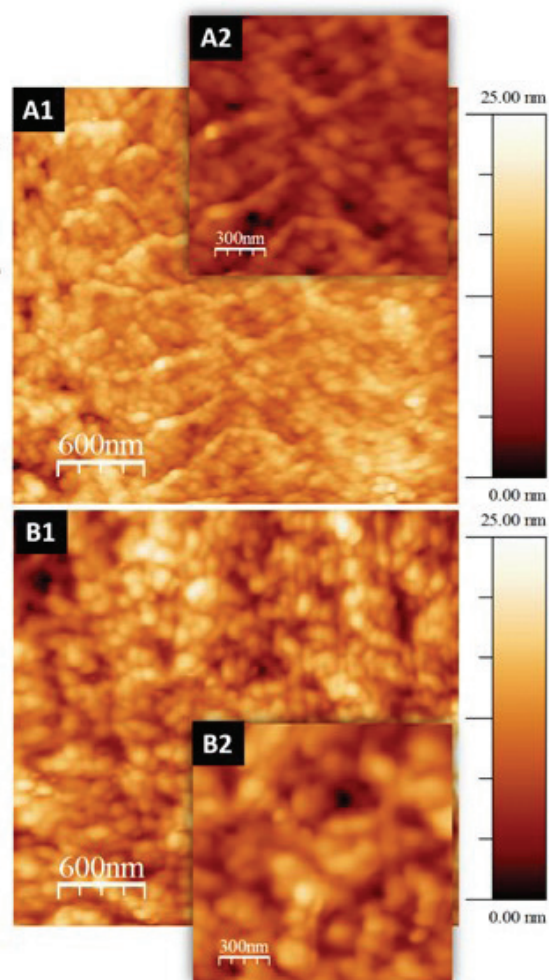
4. ábra A kurkuminnal megfestett cellofán abszorpciós spektruma a megfestetlen cellofánéhoz viszonyítva.

Spektrofotometriai elemzés

A megfestett cellofáncsíkokat az UV és látható fény elnyelését (abszorbanciáját) is mérő (UV-VIS) spektrofotométeres elemzésnek is alávetettük. A felvett abszorpciós spektrumokon jól látható, hogy a cellofánnak nincs fényelnyelése (nincs csúcs a spektrumán), tehát színtelen. Amikor valamilyen anyag megfestette a celefánt, az adott színnek megfelelő hullámhossztartományánál diszkrét csúcs jelenik meg a spektrumon.

A kurkuminnal megfestett cellofán tesztcsík készítése és használata a mindennapokban

A kurkumin indikátor tulajdonsága miatt önmagában is természetes érzékelő lehet. Egy megfelelő hordozóval kombinálva alkalmazható lehetne mint élelmiszer-analitikai szenzor, illetve az élelmiszeriparon kívül is. Mivel előzőleg azt láthattuk, hogy a cellofánt megfesti, és utána erősen kötődik hozzá, kézenfekvő volt, hogy

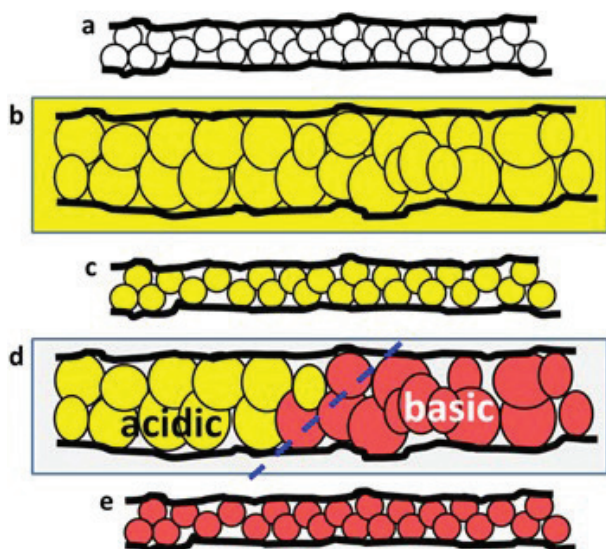


5. ábra A kurkuminnal megfestett (A) és megfestetlen (B) cellofán AFM felvételei.

először a cellofánon alakítsunk ki kurkumin alapú szenzorokat. A módszer a cellofán kurkumin általi megfestésén alapul. Hasonlóan korábbi kísérleteinkhez, a boltban vásárolt őrölt kurkuma oldatában áztattunk cellofáncsíkokat.



6. ábra Az illó aminok miatt narancsvörösre színeződött tesztcsíkok a romlott sertéshúson.



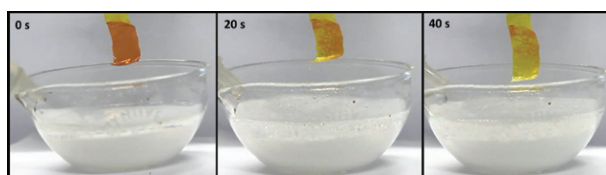
7. ábra A kurkuminnal színezett cellofán színváltása a különböző kémhatású környezetekben

Atomierőmikroszkópos (AFM) jellemzés

Az elkészített teszt csík felületét AFM-mel is ellenőriztük. A felvételek szobahőmérsékleten, Si₃N₄ tűvel készültek. A felvételek enyhe morfológiai változást mutattak a megfestett és megfestetlen cellofáncsík felületén, nagy részben a cellofán kapillárisainak megduzzadása és a színezék adszorpciója miatt. A felületi érdesség csökkent, mivel a kurkumin eltömítette a kapillárisok által formált mélyedéseket a cellofán felületén.

A tesztcsíkok használata kémhatás szenzorként

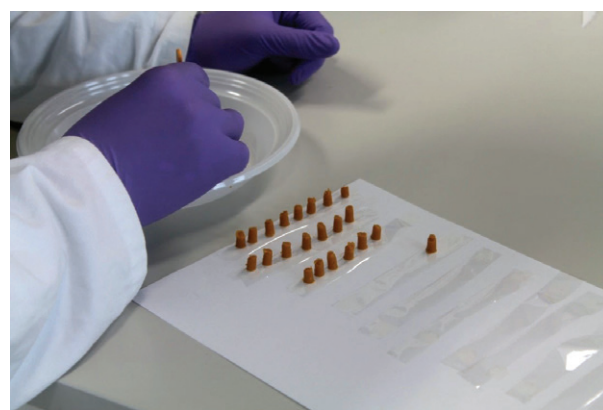
Darált sertéshúst tettünk Petri-csészébe. A húrra és a hús mellé (referencia) helyeztünk egy-egy kurkuminos cellofáncsíkot, majd egy napig az ablakban hagytuk lefedve. A húrra helyezett tesztcsík elszíneződött, narancsvörös színű lett, míg a hússal nem érintkező tesztcsík színe nem változott. A szín sötétedése a hús romlásakor keletkező illó aminok bázikus jellegére vezethető vissza. Tehát a módszer alkalmas például előre csomagolt húsok minőségének monitorozására is.



8. ábra A NaHCO₃ és CH₃COOH reakciójakor fejlődött CO₂ savas hatására sárgára színeződik a korábban lúggal elpirosított tesztcsík.

A tesztcsíkok használata CO₂ szenzorként

Megfigyelésünk szerint a kurkuminnal színezett tesztcsík egyik tulajdonsága az, hogy képes a környezetet enyhén elsavasító CO₂ koncentrációváltozásra indikátorként reagálni. A sárga kurkuminos tesztcsík lúg hatására pirossá változik, majd ha savval érintkezik újra sárgára vált. A kurkumin miatt a tesztcsík alapszíne sárga. A kísérletben használt csíkokat előzetesen NaOH oldattal pirosra színeztük, így a tesztcsík képessé vált arra, hogy jelezze a savas környezetet. A CO₂ fejlesztéshez NaHCO₃-ot és ecetsavat használtunk. A közvetlenül a reakció fölé és a gázfejlődés útjába helyezett tesztcsík színe sárgára változott. A tesztcsík tehát a savakkal való érintkezés esetében már tapasztalt sárga elszíneződéssel jelzi a CO₂ fejlődését is.

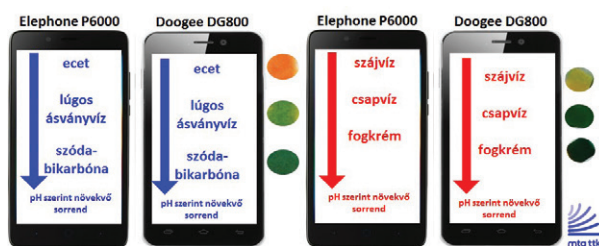


9. ábra A kurkuminnal színezett zselatin megdermedt kapszuláinak cellofáncsíkokra nyomása. A zselatinhengerek eltávolítása után az eredmény egy pH érzékeny szenzorfólia.

Egyszerű, kurkumin alapú szenzorok készítése és az okostelefon analitikai alkalmazása

A tesztcsíkok információinak értékeléséhez bevontuk okostelefonjainkat mint analitikai eszközöket. Annak érdekében, hogy egyszerre több mintát is vizsgálhassunk, kurkuminos foltmintával láttuk el a cellofánt. Kurkuminos pasztát (összetevői: zselatinlap, kurkumin, víz) készítettünk, amit pipettahegytartókba simítottunk. Megszilárdulásuk után a kis zselatin hengerekkel kezeletlen cellofáncsíkra nyomdáztuk a kurkumint.

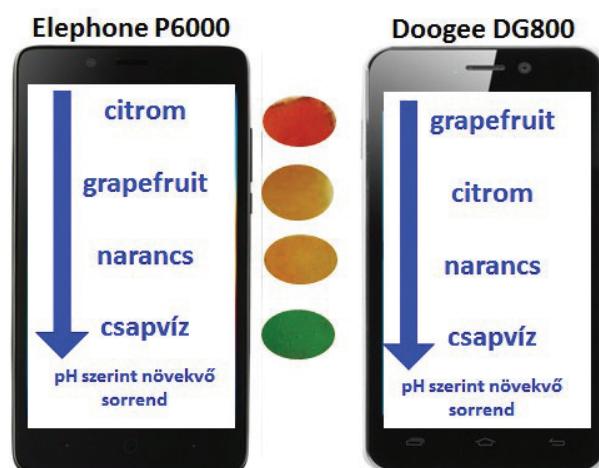
Majd a nyomdázott foltokra pipettáztunk fogkrémet, szájvizet, csapvizet, ecetet, szódabikarbónát, lúgos ásványvizet, narancs-, grapefruit-, és citromlevet. Az okostelefon



10. ábra Modellkép a zselatinkapszulák által kurkuminos foltmintával ellátott pH-tesztcsík okostelefonos analíziséről a foltokra csepegtetett minták kémhatását illetően. A telefonok által a tesztcsík foltjainak színe alapján felállított sorrendet a telefonoktól jobbra látható univerzálindikátoros kontrol mérések igazolták.

ingyenes színmeghatározó alkalmazása segítségével (Color Grab) a foltok pontos színét el tudtuk helyezni az RGB skálán. Az RGB skála alkalmas arra, hogy zöld, kék és vörös színek számszerűen meghatározható keverékeként adjon meg bármilyen szint. Ezután a telefon által mintánként szolgáltatott kódokat egy számítógépes programmal számadattá (szürkeskála érték) alakítottuk át. Ezt a számadatot felhasználva – azaz a kurkuminos érzékelőfelület színváltozását kiaknázva – programunk sorrendbe állítja a vizsgált mintákat. A színsorrend lényegében megfelel a minták növekvő pH érték szerinti sorrendjének.

Az esetek többségében a két általunk használt telefon (Elephone p6000 és Doogee DG800) egyforma, egy esetben pedig – valószínűleg



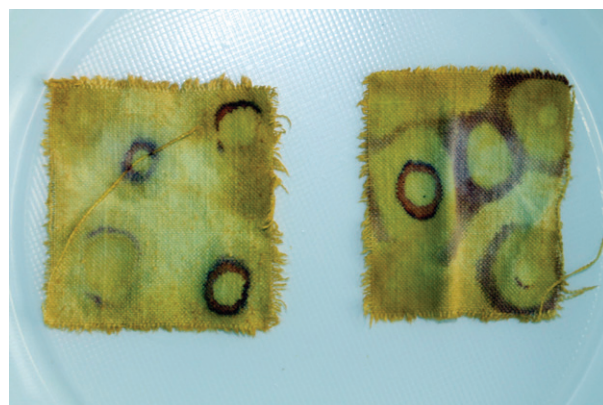
11. ábra A módszer korlátai - A kontrol szerint az egyik telefonunk mérési hibát vétett, mivel a helyes pH szerint növekvő sorrend a citrom, grapefruit, narancs, csapvíz lenne.

a fényviszonyok eltérése miatt – különböző eredményt adott. A módszer hitelességét a kontrollként végzett univerzál indikátoros mérésekkel igazoltuk.

Multifunkcionális érzékelő-felületek kialakítása és alkalmazásaiknak lehetőségei

Kémhatást jelző textilek

Textíliát kurkuminnal színezve viselhető indikátorfelületet kapunk. Laborunkban pamutszövettel dolgoztunk. A színezett textil ugyanúgy reagált a kémhatásváltozásokra, mint ahogy azt eddig cellofánnál tapasztaltuk. Lúggal érintkezve a textil pár másodperc alatt piros színű lett, de csak az érintkezés helye körül. A textil tehát jelzi az érintkezés helyét is. Megmaradt a kurkumin színváltozásának reverzibilitása is: amikor az előzőleg lúggal létrehozott piros pöttyre ecetsavat csepegtettünk, a textil színe ismét sárgára változott.



12. ábra A kurkuminnal kezelt textil színváltozással jelzi a savakkal és lúgokkal történő érintkezést. Látható a piros foltok közepén a textil „visszasárgulása” amit az ecetsav okozott, miután az előzőleg NaOH-val képzett foltok közepébe lett csepegtetve.

Ez a megoldás alkalmazható lenne például kórházi ágyneműnél és öltözetnél, így pontosan követni lehetne a beteg és a környezete állapotát egy gyors reagálású és tartós, hely szerinti eltéréseket is kimutató szenzor segítségével.

A másik irány, amerre indultunk, egy TiO_2 alapú fehér falfesték kurkuminnal történő színezése volt. Fát festettünk vele, és pH-érzékeny felületet kaptunk. A falfesték is meglehetősen gyorsan reagált az eltérő kémhatású anyagokra.

Kísérletünkben ecetsavat és NaOH oldatot használtunk, melyekre a festék azon a helyen, ahol a megfelelő kémhatás érte, szintén sárga, illetve piros elszíneződéssel reagált. A szén-dioxidos kísérletünket visszaidézve, borospincékben jó szolgálatot tenne egy ilyen burkolat, ott ugyanis létfontosságú tisztában lenni a szén-dioxid koncentrációjával.

Eredményeink

Kutatásunk rámutatott a cellofán élelmiszer analitikai felhasználásának lehetőségeire. A cellofánt mint kvalitatív szenzort használva megkülönböztettük a természetes és mesterséges ételszínezékeket.

A kurkumin sav-bázis indikátor tulajdonsággal rendelkezik, színváltozással jelzi a környezete vagy a vele fizikai érintkezésbe lépő anyag kémhatását. Az elszíneződés mértékének értékelését okostelefonnal végeztük.

Eredményeinket továbbgondolva a cellofán mellett szélesebb körben is kerestünk megfelelő hordozókat, amelyek segítségével a kurkuminnal együtt multifunkcionális érzékelő felületeket hozhattunk létre.

Általános következtetések

Kutatásunk során számos alkalmazási lehetőséget találtunk a természetes szenzorok számára az



13. ábra Kurkuminnal kezelt TiO_2 falfesték reagálása nátrium-hidroxidra és ecetsavra.

élelmiszer-analitika, illetve a fogyasztóvédelem területén. A természetes szenzorok okostelefonnal való kombinálása számos lehetőséget biztosít a fogyasztók számára, hogy gyors és kellően megbízható méréseket végezhesenek.

A cellofán egy új élelmiszer analitikai módszer alapját jelentheti, amely folyékony minta mesterséges színezék tartalmának jelzésére alkalmas. Az okostelefonok általánossá válásával egyre több lehetőség nyílik a fogyasztók számára, hogy a természetes szenzorokkal együtt analitikai célokra használhassák készüléküket.

Köszönjük témavezetőinknek, Pávai Máriának és Dr. Paszternák Andrásnak, hogy bekapcsolódhattunk kutatásaikba, és lehetővé tették számunkra, hogy átélhessük a felfedezés örömeit.

Referenciák :

- [1] M Pávai, T Szabó, A Paszternák : The potential use of cellophane test strips for the quick determination of food colours, *CELLULOSE* 22:(3) pp. 1883-1891. (2015)
- [2] M Pávai, J Mihály, A Paszternák: pH and CO_2 sensing by curcumin-coloured cellophane test strip, *FOOD ANALYTICAL METHODS* 8:(9) pp. 2243-2249. (2015)
- [3] M Pávai , E Orosz, A Paszternák: Smartphone based extension of the curcumin/cellophane pH sensing method, *FOOD ANALYTICAL METHODS* DOI: 10.1007/s12161-015-0277-5 (2015)

How does the solvent affect the absorption and emission spectra of different type of paints?



Rediet Merra Tegegne

American International School of Budapest

This research was accomplished under the supervision and leadership of Attila Demeter and the experiments were performed in lab of the Research Centre for Natural Sciences. It was conducted as part of the annual summer program that is organized for High School Students known as the 'Curious chemist' research camp.

The purpose of this research project is to observe quantitatively how the solvent's polarity, as well as the dye's polarity parameters affects the absorption and emission spectra.

Introduction

The color of dyes, as with other colors in the world is determined by the region of the electromagnetic spectrum that the wavelength of incident light reflects or emits. However, the phenomenon is even more interesting when dealing with fluorescent dyes. A variety of environmental factors such as temperature and pH affect absorption and fluorescence emission, namely the interactions between the fluorophore and the solvent molecules that surround it. The effects of these factors vary with different fluorophores, but what they all have in common is that the absorption and emission spectra are largely influenced by environmental variables.

Experiment

Through this research, two factors affecting the emission and absorption spectra were studied: first, the environmental factor, i.e. the polarity and hydrogen bonding ability of the solvent, second, the polar character of the dye itself. Two sample dyes were chosen, one of the dyes the 4-dimethylamino-4'-cyano-stilbene (DCS) is a neu-

tral dye, that is, the molecule is only moderately polar in ground state.

The second dye is a zwitterionic molecule, which is a polar structure, has a high dipole moment in ground state. Dipole moment (μ) is a simplified measure of the polarity of the molecule which is essentially the separation of the average positive and negative charges in a species.

The polarity effect is quantitatively assessed by

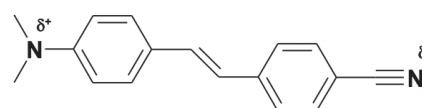


Figure 1a Chemical structure of DCS

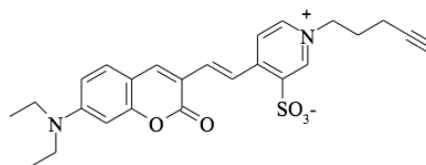


Figure 1b The zwitterionic dye molecule (KUM-SZP)

absorption and fluorescence spectroscopy, done in the UV-Vis region. The aprotic solvents can be characterized by different polarity, however in a strong hydrogen bonding alcohol (HFIP), a surprising effect has been observed. Six solvents listed below in the order of most polar to least polar were utilized in the DCS experiment:

- Hexafluoroisopropanol
- Methyl cyanide
- Butyronitrile
- Diethyl ether
- Dibutyl ether
- Hexane

The solvent molecules around the ground state fluorophore (dye) have dipole moments that interact with the dipole moment of the dye ordering

the solvent molecules in the optimal position. The excitation of the ground state molecule causes change in the dipole moment, leading to the rearrangement of surrounding solvent molecules. The Franck-Condon principle states that 'upon excitation of a fluorophore, the molecule is excited to a higher electronic energy level in a far shorter timeframe than it takes for the fluorophore and solvent molecules to re-orient themselves within the solvent-solute interactive environment.' This relaxation occurs later.

As for DCS, it often happens that there is a much larger dipole moment (charge separation) in the excited state of the fluorophore than in its ground state.

The fluorophore at the higher vibrational levels of the first excited singlet state loses excess energy to the solvent molecules and it relaxes back to the lowest vibration level, and this happens very fast on the 10^{-13} second order of magnitude, which follows the solvent relaxation on the 1-50 ps timescale.

Fluorophore-Solvent Excited State Interactions

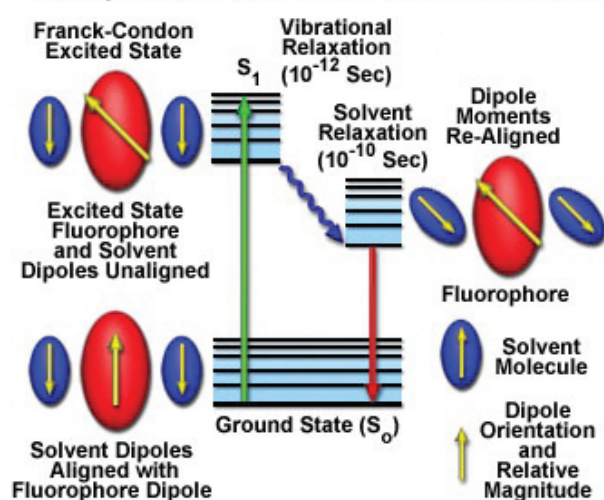


Figure 2 Fluorophore – solvent excited state interactions

Results and Discussion

Through the undertaking of experimental procedures designed by Dr. Attila Demeter, the results are as follows:

Figure 3a shows that for DCS, there is a visible difference in spectra with the various solvents used. In the least polar solvent, which is hexane, shown with the black line, DSC has the lowest wavelength maximum at around 440 nm, while in HFIP (the most polar solvent) the highest wavelength

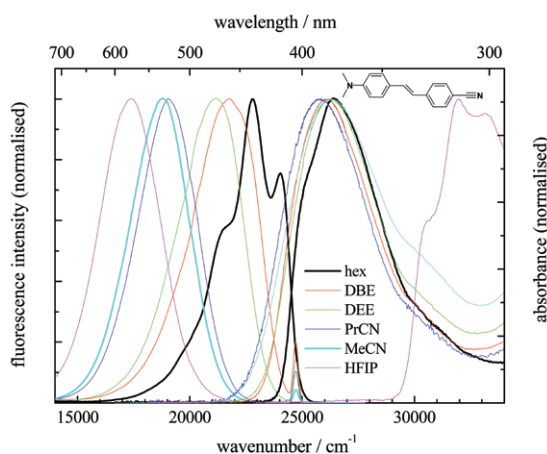


Figure 3a: The fluorescence intensity and absorbance of DCS in different solvents



Figure 3b As an illustration the DCS emission is shown here in hexane, acetonitrile and HFIP with 360 nm wavelength excitation

emission at around 610 nm. On the absorption spectrum on the right of Figure 3a, it is visible that with the hydrogen bonding ionic solvent HFIP the energy of DCS absorption is at drastically lower wavelength at around 315 nm. In the least polar solvent, in hexane, it shows absorption around 380 nm. There is little variation between the spectra in different solvents except in the case of HFIP, and perhaps this is due to the neutral character of the dye molecule. Following the fluorophore (dye) excitation and vibronic relaxation, **solvent relaxation** occurs, when the solvent molecules rearrange their distribution. This leads to a lower difference in energy between the ground states and excited states and as a result, there is a red shift of the fluorescence emission spectrum. In case of higher polarity solvents, there is an even bigger reduction in the energy level of the excited state with solvent relaxation.

The character of the dye itself affects how sensitive it is to the solvent's effects on its excited state: both the change in measure and direction of dipole moment is important:

Figure 4 shows the effects when using a zwitterionic (polar in ground state) dye. The solvents used

in this experiment from least polar to most polar are listed below:

- Tetrahydrofuran
- Heptyl cyanide
- Butyronitrile
- Methyl cyanide

The least polar solvent, the THF can be seen on the graph as having the lowest wavelength in fluorescence intensity at 660 nm, while the most po-

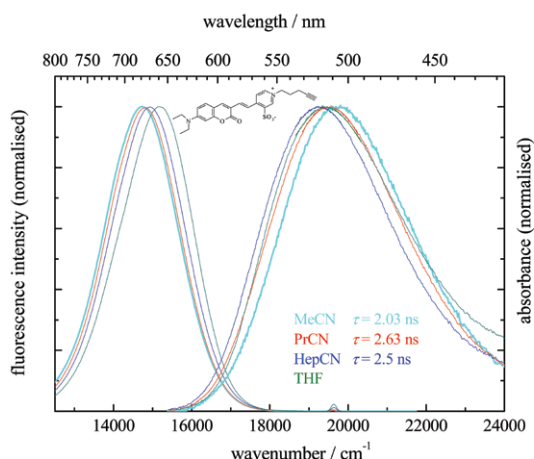


Figure 4 Ionic dye fluorescence intensity and absorbance spectra

lar solvent, MeCN has the highest wavelength at around 680 nm. However, the range is very small, and there is only a moderate shift due to the polarity of the solvent.

On the absorbance spectrum, the least polar solvent THF leads to the lowest wavelength-maximum at around 520 nm, while the most polar MeCN shows a maximum at 510 nm.

The solvatochromism can be defined as the ability of a substance to change its color by changing the solvent's polarity. In Figure 5, the solvatochromism of DCS is displayed and the derived dipole moments are also shown. Simplified solvatochromic equations shown below were used to obtain the numerical results in Figure 5 and Figure 6:

$$\nu_a^{max} = -2 \text{ const. } \mu_g (\mu_e - \mu_g) / \rho^3 * (f - f')$$

Fluorescence

$$\nu_f^{max} = -2 \text{ const. } \mu_e (\mu_e - \mu_g) / \rho^3 * (f - f')$$

where

$$f - f' = \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right)$$

$$\nu_{abs} - \nu_f = \frac{1}{2\pi\epsilon_0 h c \rho^3} (\mu_e - \mu_g)^2 (f - f') + C$$

Using the equations for solvatochromic calculations for fluorescence and absorbance of DCS, a dipole moment of 16 Debye for excited state and 2 Debye for ground state can be derived. The value for the difference between the excited and ground state dipole moments seems to be more reliable than μ_g/μ_e , consequently using a 6 Debye from literature for μ_g , μ_e becomes 20 Debye. This shows that the dipole moment of DCS dye is increasing drastically with excitation. In case of the zwitterionic dye, i.e. the coumarin derivative, the excited states dipole moment is lower than that of ground state, and even the direction of it differs, as shown in Figure 6.

The ratio of the dipole moments from the fluorescence/absorption measurements is -0.4, while the difference is 16.6 Debye, resulting in 11.8 Debye for ground state and 4.7 Debye for excited state in the opposite direction. This shows that when the

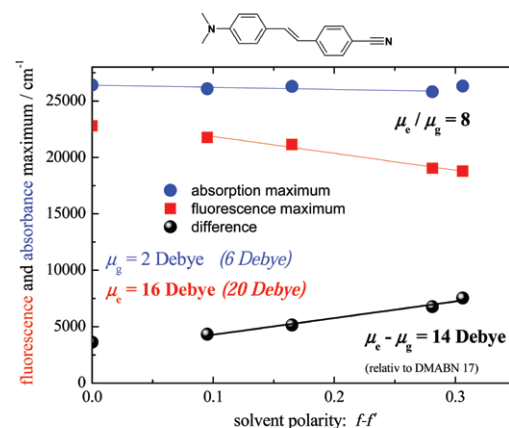


Figure 5 Solvatochromism of the fluorescence and absorbance maximums of DCS with the derived dipole moments.

dipole moment is decreasing with excitation, the solvatochromism is more pronounced for absorption than for emission.

Hydrogen Bonding in HFIP:

Another observation is the odd behavior of DCS in the HFIP solvent. The strongly polar character of this solvent is mostly due to the extra, efficient hydrogen bonding ability of the alcohol. This effect caused the change in the fluorescent properties of the neutral DCS in a surprising manner.

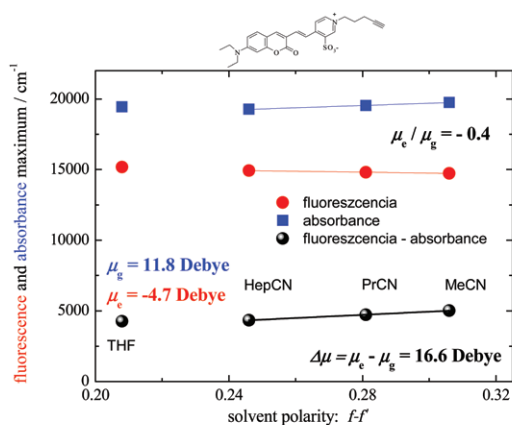


Figure 6 Solvatochromism and dipole moment of KUM-SZP dye

When diluted DCS measured in HFIP, the absorption is shown by the pink line. As we can see, it has a very low wavelength maximum at around 305 nm indicating a doubly complexed molecule when the amino nitrogen is also coordinated. The black line shows the fluorescence of the diluted solution excited at 315 nm, having an emission maximum at 375 nm. The red line is belonging to the emission when concentrated solution of DCS

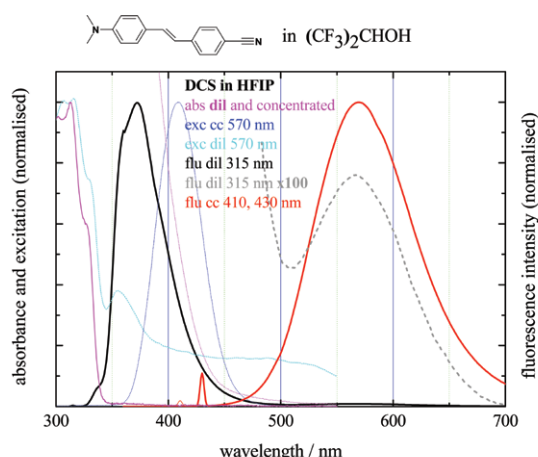


Figure 7 DCS absorption and emission spectra in the HFIP solvent

is examined in HFIP and excited at 430 nm, causing a fluorescence maximum at 560 nm (yellow light) probably emitted by the singly complexed (only on the CN group) excited species.

Conclusion:

Through experimentation, the results above were obtained, and in the context of the research question, it can be concluded that spectra of absorption and emission are affected by the polarity of

the solvent and the dipole moments of the dye molecule in ground and excited states, as well. In general, in a neutral molecule like DCS, when the dipole moment increases with excitation, the wavelength of emission becomes bigger in more polar solvent. For absorption, the effect is similar but lower. In case of the polar coumarin derivative zwitterionic dye where the dipole moment is expected to decrease with excitation, the emission spectrum shows a red shift with increasing solvent polarity. The opposite is observed for the absorption: the more polar solvent leads to a lower wavelength maximum. From the fluorescent absorption spectra measured in various solvents, the dipole moments of the molecule can be derived as shown in figures 1.5 and 1.6.

Acknowledgements

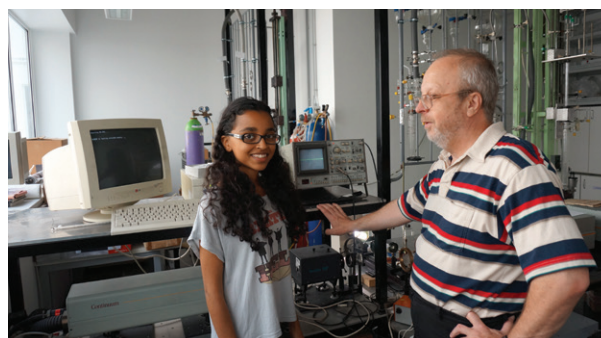
Special thanks to **Dr. Attila Demeter** for his supervision and patience throughout the investigation, and for taking time to mentor me in this research camp. Thanks to the Institute of Materials and Environmental Chemistry Research Centre for Natural Sciences Hungarian Academy of Sciences and to Gabriella Lendvay-Györik for organizing this research camp and making it an enjoyable and fun experience. This was a wonderful opportunity to explore my interests and additionally it gave me insight into what a future career in the chemistry or scientific research field is like, as a whole. Lastly, thanks to Mr. Jason Booker, Ms. Emese Antal and Mr. Robert Wild for their support and encouragement that led me to participate in the camp.

Citations:

<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/solventeffects/>

<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/solventeffects/solventeffectsjavafigure1.jpg>

<http://bitesizebio.com/19629/fluorescence-101-a-beginners-guide-to-excitation-emission-stokes-shift-jablonski-and-more/>



8 HOZZÁJÁRULÁSOK

A kutatótábor létrejöttéhez a következő személyek járultak hozzá:

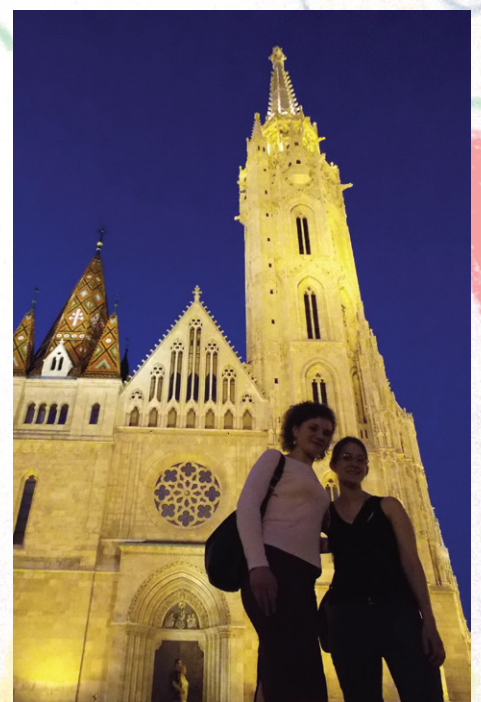
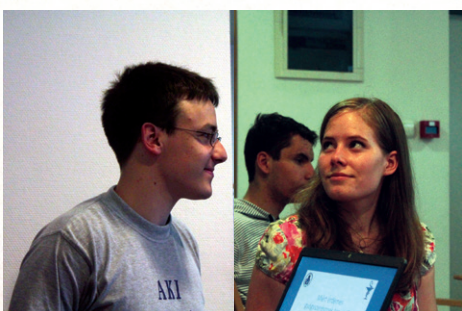
Dr. Ábrányi-Balogh Péter
Bányai Kristóf
Barta-Rajnai Eszter
Dr. Biczók László
Dr. Bombicz Petra
Dr. Bóta Attila
Dr. Bozi János
Dr. Deák Andrea
Dr. Demeter Attila
Eördög Ádám
Fegyverneki Dániel
Gál Gyula Tamás
Gubán Dorottya
Harangozó József Gábor
Holczbauer Tamás
Illés Ádám
Dr. Jemnitz Katalin
Jobbágy Csaba
Dr. Keszthelyi Tamás
Kiss Teréz
Dr. Kormos Attila
Kránicz Andrea
Marsi Gábor

Dr. May Nóra
Mezeiné Seres Ágota
Dr. Mihály Judith
Molnár Dániel
Dr. Nagy Tibor
Nagyné Dr. Naszályi Livia
Dr. Ozohanics Olivér
Dr. Paszternák András
Paszternák-Szendy Barbara
Pásztói Balázs
Pávai Mária
Rosenbergerné Dr. Mihályi Magdolna
Dr. Sebestyén Zoltán
Spánitz Péter
Stumphauser Tímea
Dr. Szabó Ervin
Dr. Szigyártó Imola Csilla
Dr. Szijjártó Gábor Pál
Szilágyi Bence
Tokai Dalma
Dr. Tompos András
Vass Ádám
Wacha András

9 TÁBORI ÉLET



KÉPEKBEN







Magyar Tudományos Akadémia
Természettudományi Kutatóközpont

1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.
www.ttk.mta.hu/kutatotabor
www.facebook.com/akitabor

