

Az utóbbi évek főbb kutatási irányai a Kémiai Tanszékcsoportban

Bartók Mihály, Erdőhelyi András, Gajda Tamás, Hannus István, Hernádi Klára, Janáky Csaba, Kiss János, Kónya Zoltán, Körtvélyesi Tamás, Horváth Dezső, Kukovecz Ákos, Pálinkó István, Sipos Pál, Solymosi Frigyes, Tasi Gyula, Tóth Ágota, Visy Csaba, Wölfling János

Az elektrokémiától a reakciókinetikáig

A Vegytan II. Intézet jogutódjaként, Kiss Árpád vezetése alatt létrejött Általános és Fizikai Kémiai Tanszék – később Fizikai Kémiai, jelenleg Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék – elektrokémiai jellegű kutatásai kezdetben a korrózió területén folytak, majd a szerves elektrokémiai folyamatok iránnyal bővültek. A nem-vizes közegű szerves elektrokatalízis terén szerzett tapasztalatok lehetővé tették, hogy a 90-es évektől az azidótájt világszerte nagy lendülettel folyó, elektromos vezetésre képes szerves polimerek tanulmányozása előtérbe kerüljön, és egyéb önrendeződő struktúrák elektrokémiai előállítására és vizsgálatára is kiterjedjen. Visy Csaba professzor vezetésével, a fokozatosan bővülő nemzetközi kapcsolatokban szerzett tapasztalatok felhasználásával, pályázati források elnyerésével rövidesen olyan műszerpark és infrastrukturális háttér alakult ki, mellyel ezek az új anyagok – szintetikus fémek – szintézise és redoxi aktivitásuk elektrokémiai vizsgálata mellett, az ezekkel a folyamatokkal párhuzamosan lejátszódó jelenségek – spektrális, vezetés- és tömegváltozások – *in situ* követése is lehetővé vált, és a kutatások bio-elektrokémiai iránnyal is bővültek. Így elektrokémiai gázérzékelők, valamint enzimatis bioszenzor előállítására is sor került, utóbbiból bejegyzett szabadalom is született.

- *Tóth, P.S., Samu, G.F., Endrődi, B., Visy, C.:*
Hyphenated in situ conductance and spectroelectrochemical studies of polyaniline films in strongly acidic solutions
Electrochimica Acta 110: pp. 446–451. (2013)
- *Tóth, P.S., Peintler-Kriván, E., Visy, C.:*
Fast redox switching into the conducting state, related to single monocationic/polaronic charge carriers only in cation exchanger type conducting polymers
Electrochemistry Communications 18: pp. 16–19. (2012)

A 2000-es évek közepén induló, jelentős támogatást élvező, tudományterületeket átfogó pályázatok alkalmazási lehetőségek irányába mutató jellege folytán előtérbe került új tulajdonságú elektródok előállításának, optimalizálásának igénye. Az ilyen irányú kutatások során olyan összetett, hibrid anyagok előállítására került sor, melyek egyszerre mutatták a két komponens kedvező tulajdonságait. A vezető polimerek és szervesetlen félvezetők kombinációjaként előállított hibridek komoly érdeklődésre tartanak számot, alkotórészei lehetnek napelemeknek, superkondenzátoroknak, szenzoroknak, stb. Az alkalmazási lehetőségek kiaknázása érdekében a kompozitok összetételének és szerkezetének finomhangolása, valamint a szerkezet-tulajdonság összefüggések felderítése egyaránt fontos feladat. A következő fontosabb anyagcsaládok területén folynak eredményes kutatások: ferrit-tartalmú vezető polimer nanokompozitok, fotoaktív vezetőpolimer kompozitok, termoelektromos tulajdonságú vezetőpolimer hibridek.

- *Endrődi, B., Kormányos, A., Janáky, C., Berkesi, O., Visy C.:*
Fixation of laccase enzyme into polypyrrole, assisted by chemical interaction with modified magnetite nanoparticles: A facile route to synthesize stable electroactive bionanocomposite catalysts
Electrochimica Acta 122: pp. 282–288. (2014)
- *Janáky, C., de Tacconi, N.R., Chanmanee, W., Rajeshwar, K.:*
Bringing conjugated polymers and oxide nanoarchitectures into intimate contact: Light induced electrodeposition of polypyrrole and polyaniline on nanoporous WO₃ or TiO₂ nanotube arrays
Journal Of Physical Chemistry C - Nanomaterials And Interfaces 116: pp. 4234–4242. (2012)

A kutatócsoportban szerezte doktori fokozatát Janáky Csaba, aki az USA-ban töltött Marie Curie-ösztöndíjából hazatérve, az idei év júliusától a Magyar Tudományos Akadémia Lendület programjának nyerteseként, egy modern fotoelektrokémiai laboratórium kialakítását kezdi meg, melynek célja tüzelőanyagok előállítása napenergia felhasználásával.

Önszerveződő rendszerek nemlineáris dinamikai és kinetikai vizsgálata

Önrendeződésnek vagy önszerveződésnek nevezzük azokat a folyamatokat, amelyekben az anyag rendezettsége spontán növekszik. Az önrendeződés egyensúlyhoz közeli rendszerekre jellemző, és a képződő struktúra mérete,

szimmetriája az egyedi alkotó elemek tulajdonságától függ (pl. micellaképződés vagy kristályosodás). Az önszerveződés azonban kizárólag egyensúlytól távoli rendszerekben valósul meg, és döntő szerepet játszanak benne az extenzív mennyiségek térbeli gradiensei, valamint a kialakuló struktúra mérete nem az alkotókétől, hanem a köztük levő kölcsönhatástól függ. Léteznek olyan, a környezetünkben is megfigyelhető kémiai rendszerek, amelyekben makroszkopikus önszerveződés jön létre, és időben vagy térben periodikus struktúrák alakulnak ki. A folyamatok hajtóereje lehet az egyes komponensek diffúziósebességének a különbsége, valamint a folyamatok során az oldat sűrűségének, viszkozitásának vagy felületi feszültségének a térbeli változása. A Kémiai Tanszékcsoport Nemlineáris Dinamika és Kinetika Csoportjának célja az ilyen rendszereket vezérlő fizikai és kémiai mozgástörvények megismerése, továbbá a fenti hajtóerőkkel vezérelt újabb önszerveződések keresése, valamint a létrejövő mintázatok minőségi és mennyiségi jellemzése. Az ilyen jellegű reakciókinetikai kutatások az egyetemünkön Nagypál István professzor kezdeményezésére indultak be a 80-as évek második felében. Ezeket a hagyományokat folytatva a csoport a kísérleti munkákat kiegészítő, új jelenségeket előrevetítő, illetve magyarázó modellek felállításával és sík-, valamint térbeli modellezésével teszi teljessé. Ilyen, a csoport által vizsgált rendszerek a következők: a klorit-tetrathonát savra autokatalitikus reakció; a jodidionra és a hidrogénionra is autokatalitikus jodát-arszenessav reakció; gócnövekedés révén a fázisátalakulással járó csapadékképződési reakció (kalcium-klorid reakciója-oldat betáplálása adott pH-ra állított nátrium-oxalát-oldatba adott pH-n jól kevert, áramlásmentes, illetve áramlásos rendszerben).

- *Tóth-Szeles, E., Tóth, Á., Horváth, D.:*
Diffusive fingering in a precipitation reaction driven by autocatalysis
Chemical Communications 50: pp. 5580–5582. (2014)
- *Bohner B., Schuszter G., Berkesi O., Horváth D., Tóth Á.:*
Self-organization of calcium oxalate by flow-driven precipitation
Chemical Communications 50: pp. 4289–4491. (2014)
- *Rica, T., Schuszter, G., Horváth, D., Tóth, Á.:*
Tuning density fingering by changing stoichiometry in the chlorite-tetrathionate reaction
Chemical Physics Letters 585: pp. 80–83. (2013)
- *Pópity-Tóth, É., Pimienta, V., Horváth, D., Tóth, Á.:*
Hydrodynamic instability in the open system of the iodate-arsenous acid reaction
Journal Of Chemical Physics 139:(16) Paper 164707. 6 p. (2013)

Zeolitok és zeolitszerű mezopórusos anyagok kémiája

A zeolitok mikropórusos anyagok, néhány tízed nm-es pórusátmérővel, ami az egyszerű molekulák átmérőjének felel meg. A mezopórusos anyagok pedig olyanok, amelyekbe a nagyobb szerves molekulák, pl. gyógyszerek is beférnek.

A „zeolit-sztori” 1756-ban kezdődött, amikor *Axel Frederik Cronstedt* svéd geológus szépen formált kristályokat gyűjtött Svédország északi részének egy rézbányájában. Az új ásványcsaládot *zeolit*nak, magyarul „*forró kő*”-nek nevezte el a szavak görög megfelelője alapján. Azt tapasztalta ugyanis, hogy ezek a kövek lángba téve megduzzadtak, megolvadás előtt pedig felhabzottak. A zeolitok kezdetben mint a bazaltképződmények üregeiben, réseiben előforduló ásványi ritkaságok keltették fel a geológusok figyelmét. A 20. század első harmadában a vegyészek kezdték tulajdonságaikat tanulmányozni. Észrevették ugyanis a dehidratált kristályok szelektív adszorpciós képességét, ekkor született a *molekulaszűrés* elnevezés is. A zeolitok első katalitikus alkalmazására 1959-ben került sor, amikor a Union Carbide Co. kutatói izomerizációs reakciókban tesztelték az Y-zeolitot. 1960-ban javasolták az alakszelektív katalízis elnevezést annak a váratlan katalitikus aktivitásnak a megjelölésére, amelyet kalcium ioncserélt A zeolit (5A) esetében tapasztaltak. A 4–5 Å pórusátmérőjű zeoliton szelektíven krakkolódtak az egyenes szénláncú n-paraffinok, ugyancsak egyenes láncú termékeket adva. A hatvanas évek végén és a hetvenes években jelentős előrelépést jelentett a zeolitok szintézise területén új, nagy szilíciumtartalmú, közepes pórusméretű anyagok (főleg a Mobil cég ZSM sorozata) előállítására. Ezek az anyagok addig nem ismert, alakszelektív átalakulásokra kifejlesztett technológiák megvalósításához vezettek.

Magyarország nemcsak természetes zeolit-előfordulásban gazdag, hanem a zeolit szintézise és alkalmazása területén is bővelkedik itthon és külföldön élő szakemberekben. *Rabó Gyula* Amerikában él, a Magyar Tudományos Akadémia külső tagja, a UOP volt kutatási igazgatója, akinek neve összeforrott a zeolitok katalitikus alkalmazásával, elsősorban a petrokémiai iparban. *Csicsery Zsigmond*, aki a zeolitikatalizátorok alakszelektív hatásának első rendszerezője, a Chevron Co. volt munkatársa. *B. Nagy János* belgiumi professzor a zeolitok szintézisének és NMR spektroszkópiás tanulmányozásának nemzetközi hírű kutatója. A hazai zeolitikutatás úttörői *Beyer Hermann*, *Fejes Pál* és *Kalló Dénes* voltak.

Egyetemünkön a zeolitokkal foglalkozó kutatásokat *Fejes Pál*, majd *Kiricsi Imre* vezette. A csoport főleg a zeolitszerkezetek módosításában, és a zeoliton lejátszódó reakciók karbénium ionszerű intermediereik kimutatásában és jellemzésében ért el fontos eredményeket. Fémek és fém-oxidok beépítésével,

új dealuminálási technikák kidolgozásával, folyadék- és szilárdfázisú ioncserével, mint a szintézist követő legfontosabb módosításokkal sikerült jelentősen befolyásolni a zeolitok aktivitását és szelektivitását. Főként rezgési spektroszkópai módszerek alkalmazásával sikerült az izomerizációs, alkilezési, stb. reakciók intermedierjeinek szerkezeti jellemezése. A későbbiekben a repertoár kibővült a mezopórusos anyagok katalitikus tulajdonságainak vizsgálatával.

- Pálinkó, I., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Kiricsi, I.:
Zeolites: Chapter 22, in: Vajtai R (szerk.), Springer Handbook of Nanomaterials., Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. pp. 819–858 (ISBN:978-3-642-20594-1)
- Kónya, Z., Zhu, J., Szegedi, Á., Kiricsi I, Alivisatos, P., Somorjai, G.A.:
Synthesis and characterization of hyperbranched mesoporous silica SBA-15
Chemical Communications (3) pp. 314–315. (2003)
- Fejes, P., Kiricsi, I., Lázár, K., Marsi, I., Rockenbauer, A., Korecz, L., Nagy, J.B., Aiello, R., Testa, F.:
Attempts to produce uniform Fe(III) siting in various Fe-content ZSM-5 zeolites – Determination of framework/extra-framework ratio of Fe(III) in zeolites by EPR and Mössbauer spectroscopy,
Applied Catalysis A-General 242:(2) pp. 247–266. (2003)
- Kiricsi, I., Förster, H., Tasi, G., Nagy, J.B.:
Generation, characterization, and transformations of unsaturated carbenium ions in zeolites
Chemical Reviews 99: pp. 2085–2114. (1999)

Réteges szerkezetű anyagok kémiája

A zeolitokkal szerzett tapasztalatok inspirálták a kutatómunka kiterjesztését réteges szerkezetű anyagok vizsgálatára. A választás egy vízben (és más oldószerekben is) duzzadó kationcserélő sajátosságú anyagra a montmorillonitra, valamint a vízben nem duzzadó, de más módon a rétegtávolság változtatására készíthető anioncserélő anyagcsoportra, a réteges kettős hidroxidokra esett. A kutatások magukban foglalták az anyagok szintézisét, köztük eddig nem ismert réteges kettős hidroxidok előállítását is, a szerkezetek módosítását egyszerű és összetett, szervetlen és szerves kationok, illetve anionok beépítésével a rétegek közé (interkalálás), a kapott szerkezetek kimerítő jellemzését, valamint katalitikus hasznosításukat egyaránt. Sikeres volt sokféle szervetlen ion, köztük összetett nagyméretű, savas és redoxi tulajdonságokkal is rendelkező Keggin-ionok beépítése montmorillonit rétegek közti terébe, a nyert kité-

masztott rétegszilikátok sokoldalú jellemzése, és a kapott anyagok alkalmasak voltak sav-bázis, redoxi, valamint a mindkét fajta reakciót magában foglaló összetett reakciók katalizálására. Mind a hőkezelt, mind a hőkezelés nélküli réteges kettős hidroxidok sokféle kémiai átalakulás alkalmas katalizátorainak bizonyultak. Az aminosavak sikeres interkalálását – kationos formában montmorillonitba, anionosban réteges kettős hidroxidokba – tárgyaló munka a vonatkozó kutatási irány egyik alapművévé vált.

- *Mészáros, Sz., Halász, J., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:*
Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics
Applied Clay Science 80–81: pp. 245–248. (2013)
- *Srankó, D., Pallagi, A., Kuzmann, E., Canton, S.E., Walczak, M., Sápi, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:*
Synthesis and properties of novel Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides
Applied Clay Science 48:(1–2) pp. 214–217. (2010)
- *Fudala, Á., Pálinkó, I., Kiricsi, I.:*
Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic composite materials using the amphoteric property of amino acids: Amino acid intercalated layered double hydroxide and montmorillonite
Inorganic Chemistry 38:(21) pp. 4653–4658. (1999)
- *Pálinkó, I., Molnár, Á., Nagy, J.B., Bertrand, J.C., Lázár, K., Valyon, J., Kiricsi, I.:*
Mixed-metal pillared layer clays and their pillaring precursors
Journal Of The Chemical Society-Faraday Transactions 93:(8) pp. 1591–1599. (1997)

Hordozós és szabályos szerkezetű fémkatalizátorok valamint organokatalizátorok kémiája

A Kémiai Tanszékcsoportban folyó alapkutatás jellegű katalitikus vizsgálatok az új energiaforrások (H_2) lehetőségének kidolgozását, a környezetvédelmi problémák megoldását és értékesebb vegyületek előállítását célozzák.

A Fizikai Kémia és Anyagtudományi, az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken, valamint az MTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoportjában az utóbbi két évben elsősorban a CO_2+H_2 , a CH_4+CO_2 és az etanol átalakulási reakcióival foglalkoztak oxidhordozós és modell fémkatalizátorokon. A reakciók során termikus, de néhány esetben látható és UV-fénnyel való gerjesztést is alkalmaztak. Minden esetben kiterjedten vizsgálták

a katalizátorok szerkezetét a katalitikus reakció előtt és, lehetőség szerint, a reakció alatt. A széleskörű elektron-, ion- és fotoelektron spektroszkópiai módszerek (AES, XPS, LEIS), valamint a morfológiai vizsgálatok (TEM, SEM, STM) együttes alkalmazása módot nyújtott a katalizátor hatásossága és szerkezete közötti összefüggés feltárására. A reakciók és azok részlépéseit jól definiált, orientált filmekben, strukturált nanofázisokon (szálak, csövek) és pórusos oxidokon, illetve ezekre leválasztott fém nanorészecskéken történtek.

- Ferencz, Zs., Baán, K., Oszkó, A., Kónya, Z., Kecskés, T., Erdőhelyi, A.: Dry reforming of CH₄ on Rh doped Co/Al₂O₃ catalysts Catalysis Today 228: pp. 123–130. (2014)
- Ferencz, Zs., Erdőhelyi, A., Baán, K., Oszkó, A., Óvári, L., Kónya, Z., Papp, C., Steinrück, H.-P., Kiss, J.: Effects of support and Rh additive on Co-based catalysts in the ethanol steam reforming reaction Acs Catalysis 4: pp. 1205–1218. (2014)
- Sarusi, I., Fodor, K., Baán, K., Oszkó, A., Pótári, G., Erdőhelyi, A.: CO₂ reforming of CH₄ on doped Rh/Al₂O₃ catalysts Catalysis Today 171:(1) pp. 132–139. (2011)

Az MTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport Katalitikus Csoportjában behatóan foglalkoztak az oxigéntartalmú szerves vegyületek (metanol, etanol, hangyasav, dimetil-éter) fotokatalitikus bomlásának vizsgálatával. Az elsődleges cél a lehetőleg tiszta, CO-mentes hidrogén előállítás volt, amely az üzemanyagcellák számára elsődleges fontosságú. A korábbi kutatási eredmények szerint számos katalizátor (Pt-fémek, Mo₂C, Au nanoméretben alkalmas hordozókon) hatásos a fent felsorolt vegyületek bontásában, azonban CO-mentes hidrogént csak a hangyasav katalitikus bomlása során kaptak.

A metanol és az etanol fotolízisének vizsgálatokor kiderítették, hogy a bomlás iniciáló lépése az adszorbeált metoxi-, illetve etoxicsoportok átalakulása adszorbeált formiáttá, illetve acetaldehiddé. Az alkalmas fotokatalizátornak a nitrogénnel adalékolt TiO₂ bizonyult. Átmenetifémek (Rh, Pt, Ir, Ru) rávitele a tiszta és a dotált TiO₂-ra jelentősen megnöveli az alkoholok fotoindukált bomlásának a mértékét, még látható besugárzás esetén is.

A hangyasav fotobomlásának vizsgálatokor felismerték, hogy nemesfémek rávitele a tiszta és nitrogénnel dotált TiO₂-ra jelentősen megnövelte a molekula fotokatalitikus bomlásának mértékét. Ebben a folyamatban a Pd/TiO₂ volt a legaktívabb katalizátor. Ezen a katalizátoron sikerült CO-mentes hidrogént előállítani.

- *Gazsi, A., Schubert, G., Bánsági, T., Solymosi, F.:*
Photocatalytic decomposition of methanol and ethanol on Au supported by pure or N-doped TiO₂
Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry 271: pp. 45–55. (2013)
- *Gazsi, A., Schubert, G., Pusztai, P., Solymosi, F.:*
Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO₂ doped with N and promoted with Au. Production of H₂.
International Journal Of Hydrogen Energy 38:(19) pp. 7756–7766. (2013)
- *Schubert, G., Bánsági, T., Solymosi, F.:*
Photocatalytic decomposition of methyl formate over TiO₂-supported Pt metals
Journal Of Physical Chemistry C – Nanomaterials And Interfaces 117:(44) pp. 22797–22804. (2013)

Az MTA-SZTE Sztereo-kémiai Kutatócsoport szerves kémiai tanszéki részlege a heterogén katalitikus aszimmetrikus szintézisek kutatásában az utóbbi két évben – a korábbiakban végzett kutatásokra alapozva – az enantioszelektív hidrogénezések és az aszimmetrikus aldol reakciók terén az alábbi eredményeket érte el.

A Pd-tartalmú grafének aktív katalizátornak bizonyultak prokirális alifás α,β -telítetlen karbonsavak enantioszelektív hidrogénezésében cinkonidin királis módosító és benzilamin nem-királis adalék jelenlétében. A hagyományos hordozós Pd-katalizátoroktól eltérően a nem-királis adalék növelte a hidrogénezés sebességét, ami feltételezéseink szerint a grafén különleges tulajdonságainak köszönhető.

Új módszert dolgoztak ki 3-hidroxi-3,4-dihidrokinolin-2(1*H*)-on származékok enantioszelektív előállítására, a jól ismert cinkona alkaloidokkal módosított Pt-katalizátor alkalmazásával. A reakció felhasználható a fenilgyűrűn szubsztituált származékok előállítására is: a nitrocsoport melletti szubsztituensek növelik a kívánt termék szelektivitását, így a 8-szubsztituált hidrokínolonok nagyobb hozammal nyerhetők ki.

Cinkonidinnel módosított Pd/Al₂O₃-katalizátort használva a 2-metil-2-buténsav enantioszelektív hidrogénezésére megmutatták, hogy a nem-királis amin adalékok, amelyek jelentősen növelhetik az enantioszelektivitást, részt vesznek a királis indukcióért felelős felületi átmeneti komplex kialakításában.

Aminosavak, di- és tripeptidek sokféle szerves kémiai reakció sztereoszzelektív kivitelezésére használhatók. A szerves katalizátorok rögzítése szilárd

hordozóra nemcsak a termékek tisztítását könnyíti meg, hanem a körülményesen előállítható peptidek visszanyerését és újbóli használatát is lehetővé teszi. Három szerves polimerhez (polisztrirol) kötött peptidkatalizátort állítottak elő, amelyeket aceton és ciklohexanon keresztaldol dimerizációjában teszteltek. Eredményeik irányt mutattak újabb, nagyobb hatékonyságú királis kompozitanyagok kifejlesztéséhez.

Királis katalizátorok rögzítése szerves hordozókon tovább növelheti az eljárások előnyeit, elsősorban a hordozó kedvező tulajdonságainak hatására. Ezért vizsgálatokat folytattak oxidra rögzített prolinkatalizátorokkal. Ciklohexanon esetében a felületen adszorbeált aminosavakkal katalizált reakciókban a homogén reakcióval megegyező konfigurációjú optikai izomerek keletkeztek nagyobb mennyiségben, azonban jobb enantioszelektivitás elérése vált lehetővé. Ezek az eredmények kiindulópontot jelenthetnek olyan oxid felületekre adszorbeált aminosav-katalizátorok előállításához, amelyek hatékonysága jelentősen meghaladhatja a homogén katalizátorként használt aminosavakét.

- Szöllősi, G., Csámpai, A., Somlai, C., Fekete, M., Bartók, M.:
Unusual enantioselectivities in heterogeneous organocatalyzed reactions: Reversal of direction using proline di- versus tri-peptides in the aldol addition
Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical 382: pp. 86–92. (2014)
- Makra, Z., Szöllősi, G.:
Hydrogenation of (E)-2-methyl-2-butenic acid over cinchona-modified Pd catalyst in the presence of achiral amines: Solvent and modifier effect
Catalysis Communications 46: pp. 113–117. (2014)
- Szöllősi G., Fekete, M., Gurka, A.A., Bartók M.:
Reversal of enantioselectivity in aldol reaction: New data on proline/g-alumina organic-inorganic hybrid catalysts
Catalysis Letters 144:(3) pp. 478–486. (2014)
- Szőri, K., Puskás, R., Szöllősi, G., Bertóti, I., Szépvölgyi, J., Bartók, M.:
Palladium nanoparticle-graphene catalysts for asymmetric hydrogenation
Catalysis Letters 143:(6) pp. 539–546. (2013)
- Szöllősi, G., Makra, Z., Kovács, L., Fülöp, F., Bartók, M.:
Preparation of optically enriched 3-hydroxy-3,4-dihydroquinolin-2(1H)-ones by heterogeneous catalytic cascade reaction over supported platinum catalyst
Advanced Synthesis & Catalysis 355:(8) pp. 1623–1629. (2013)

Elméleti és számítási kémiai kutatások

Tasi Gyula és munkacsoportja egyaránt foglalkozik kvantumkémiai módszerek és programok fejlesztésével, valamint alkalmazott kvantumkémiai számításokkal az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén. Az utóbbi kategóriába elsősorban magas szintű *ab initio* termokémia számítások tartoznak légkörkémiai szempontból fontos molekulákra és reakciókra. Azonban olyan kérdésekkel is foglalkoznak, mint a szénatom és a kénatom képződéshője, valamint a bután konformerek relatív stabilitása. Alkánok konformációs flexibilitásának tanulmányozása során kifejlesztették a konformációs analízis végrehajtásához szükséges teljes eszköztárat. Ennek segítségével tetszőleges flexibilis molekula esetén elvégezhető a konformációs analízis.

A csoportban sokféle módszert és az azokhoz tartozó programot hoztak létre, illetve fejlesztenek. Ilyenek a világ egyik leggyorsabb közelítő kvantumkémiai módszere (SEOEM) és programja (a módszer a molekula összes elektronját figyelembe veszi, s visszaadja az összetett *ab initio* termokémiai módszerekkel számítható teljes energiát); egy *ab initio* kvantumkémiai program, amely képes térben szétszlatott Gauss-pályákkal (DGB) is számolni; egy vektoralgebrai módszer pontcsoportok és vázcsoporthatározására; Monte-Carlo programok kémiai reakciók formálkinetikai tanulmányozására.

- *Tasi, G., Nagy-Gyevi, L., Tóbiás, R., Tasi, T.S.:*
Vector algebra and molecular symmetry: a tribute to Professor Josiah Willard Gibbs
Journal Of Mathematical Chemistry 51:(8) pp. 2187–2195. (2013)
- *Barna, D., Nagy, B., Csontos, J., Császár Á.G., Tasi, G.:*
Benchmarking experimental and computational thermochemical data: A case study of the butane conformers
Journal Of Chemical Theory And Computation 8:(2) pp. 479–486. (2012)
- *Nagy, B., Szakács, P., Csontos, J., Rolik, Z., Tasi, G., Kállay M.:*
High-accuracy theoretical thermochemistry of atmospherically important sulfur-containing molecules
Journal Of Physical Chemistry A 115:(26) pp. 7823–7833. (2011)
- *Tasi, G., Barna, D.:*
Energy decomposition based on the extended virial theorem: Hartree-Fock and second-order Moller-Plesset results
International Journal Of Quantum Chemistry 109:(11) pp. 2599–2605. (2009)

- Tasi, G., Mizukami, F., Pálinkó, I., Csontos, J., Györffy, W., Nair, P., Maeda, K., Toba, M., Niwa, S., Kiyozumi, Y., Kiricsi, I.: Enumeration of the conformers of unbranched aliphatic alkanes Journal Of Physical Chemistry A 102:(39) pp. 7698–7703. (1998)

Körtvélyesi Tamás és együttműködő partnerei kvantitatív szerkezet–aktivitás (QSAR), kvantitatív szerkezet–tulajdonság (QSPR) és kvantitatív szerkezet–kromatográfiás retenció összefüggéseket (QSRR) tanulmányoznak kvantumkémiai és statisztikai módszerekkel. A módszert alkalmazták ligandum alapú gyógyszertervezésre is, amikor a ligandum molekulák biológiai aktivitása ismert volt, de a célmolekula nem.

Hatékony számítógépes eljárásokat fejlesztettek fehérjék kötőhelyeinek felderítésére, és a kis molekulák energetikailag/alakilag legkedvezőbb elhelyezkedési lehetőségeinek feltárására. A gyógyszereszerű molekulák kötődését és a kötődés erősségét fehérje–fehérje, fehérje–ligandum és fehérje–DNS dokkolási eljárásokkal és molekuladinamikai módszerekkel vizsgálják.

Kvantumkémiai módszerekkel számították a DNS, PNS és triplexek szerkezetét és szerkezeti változásait, valamint kölcsönhatását fehérjékkel.

Szerves molekulák konformációanalízisét és reakcióinak lehetőségeit szempiempirikus és *ab initio/sűrűségfüggő* módszerekkel vizsgálták, a kísérleti eredmények értelmezésének érdekében.

A kristályszerkezetek kialakulásakor fellépő erőket molekulamechanikai, kvantumkémiai és elektrosztatikát leíró módszerekkel tanulmányozták/tanulmányozzák.

- Keglevich, G., Kiss, N.Z., Drahos, L., Körtvélyesi, T.: Direct esterification of phosphinic acids under microwave conditions: extension to the synthesis of thiophosphinates and new mechanistic insights Tetrahedron Letters 54:(6) pp. 466–469. (2013)
- Nagy, G., Gyurcsik, B., Hoffmann, E.A., Körtvélyesi, T.: Theoretical design of a specific DNA-Zinc-finger protein interaction with semi-empirical quantum chemical methods Journal Of Molecular Graphics And Modelling 29:(7) pp. 928–934. (2011)
- Hoffmann, E.A., Fekete, Z., Rajkó, R., Pálinkó, I., Körtvélyesi, T.: Theoretical characterization of gas-liquid chromatographic molecular stationary phases with quantum chemical descriptors Journal Of Chromatography A 1216:(12) pp. 2540–2547. (2009)

- *Silberstein, M., Dennis, S., Brown, L., Körtvélyesi, T., Clodfelter, K., Vajda, S.:* Identification of substrate binding sites in enzymes by computational solvent mapping
Journal Of Molecular Biology 332:(5) pp. 1095–1113. (2003)

Nanotechnológiai kutatások

A SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén működő, *Hernádi Klára* által vezetett Alkalmazott Nanocső Technológia (Applied Nanotube Technology, ANT) kutatócsoport – hazai és külföldi partnerekkel kiegészülve – már lassan 20 éve foglalkozik különböző formájú szén nanocsövek szintézisével, valamint szén nanocsőalapú kompozitanyagok előállításával és azok széleskörű felhasználási lehetőségeinek vizsgálatával. A csoport munkája felöleli a különféle szén nanocsövek szintézisét, elsősorban a katalitikus kémiai gőzlecsapás (catalytic chemical vapour deposition – CCVD) technikájával, azok tisztítási módszereinek fejlesztését, különféle szén nanocső–szervetlen vagy szerves anyag kompozitok készítését, valamint a kompozitok felhasználási lehetőségeinek kutatását. A csoportban kidolgoztak különféle nanocső-bevonási technikákat és tesztelték a kapott nanokompozitok szenzorikus, valamint polimererősítő tulajdonságait. A kutatócsoportban többfalú szén nanocsövekkel alkotott, valamilyen TiO_2 alapú kompozit fotokatalizátorok előállításával, jellemzésével és fotokatalitikus aktivitásuk vizsgálatával is foglalkoznak.

- *Keccsenovity, E., Fejes, D., Réti, B., Hernádi, K.:*
Growth and characterization of bamboo-like carbon nanotubes synthesized on Fe–Co–Cu catalysts prepared by high-energy ball milling
Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics 250:(12) pp. 2544–2548. (2013)
- *Aroutiounian, V.M., Adamyan, A.Z., Khachatryan, E.A., Adamyan, Z.N., Hernádi, K., Pállai, Z., Németh, Z., Forró, L., Magrez, A., Horváth, E.:*
Study of the surface-ruthenated SnO_2 /MWCNTs nanocomposite thick-film gas sensors
Sensors And Actuators B-Chemical 177: pp. 308–315. (2013)
- *Pap, Z., Karácsonyi, E., Baia, L., Pop, L.C., Danciu, V., Hernádi, K., Mogyorósi, K., Dombi, A.:*
 TiO_2 / WO_3 /Au/MWCNT composite materials for photocatalytic hydrogen production: Advantages and draw-backs
Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics 249:(12) pp. 2592–2595. (2012)

- *Németh K., Réti, B., Pósa, M., Belina, K., Hernádi, K.:*
SiO₂/MgO coated multiwalled carbon nanotubes in polymer composites
Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics 249:(12) pp. 2333–2336.
(2012)
- *Fejes, D., Hernádi, K.:*
A review of the properties and CVD synthesis of coiled carbon nanotubes
Materials 3:(4) pp. 2618–2642. (2010)

Szintén az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken működnek *Kónya Zoltán* és *Kukovecz Ákos* kutatócsoportjai, melyekben a nanostrukturált anyagok széles körének szintézisét és alkalmazásait fejlesztik. Dolgoznak mezopórusos anyagokkal, szén- és szilikahabokkal, továbbá nemesfémekből, vasból, félvezető oxidokból és kalkogenidekből készült nanorészecskékkel, valamint szén, oxid és kalkogenid nanocsövekkel, nanoszálakkal és ezek kompozitjaival is. Kiemelkedően fontos a trititanát nanocsövek/nanoszálak kémiájának kutatása: több nemzetközileg is magasan hivatkozott alapcikket írtak ezeknek az anyagoknak a képződési és egymásba alakítási mechanizmusairól, fázistérképről, nedvesedéséről és fotokatalitikus felhasználásukról.

Alaputatási szinten az MTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport főként szilárd/gáz határfelületi kémiával és katalízissel, az MTA-SZTE „Lendület” Pórusos Nanokompozitok Kutatócsoport pedig a fluidumok és a nanopórusos anyagok kölcsönhatásainak vizsgálatával és szenzorfejlesztéssel foglalkozik. Azonosították például a trititanát nanoszálakban vízadszorpció során lezajló relaxációs és töltésátviteli folyamatokat, és vizsgálták ezek változását az adszorbatum mennyiségével és a hőmérséklettel. Végül olyan elméleti modellt állítottak fel, mely a vezetési válasz delokalizált-ságát – először a szakirodalomban – is számításba vette.

Kiemelendők még a csoportok ipari szereplőkkel közösen megvalósított munkái, különösen a szegedi gyufagyárral ápolt szoros K+F együttműködés, valamint a zéró vegyértékű vas nanorészecskékkel történő talajvízkezelő technológia kifejlesztése, méretnövelése és sikeres terepi alkalmazása.

- *Buchholz, B., Haspel, H., Kukovecz, Á., Kónya, Z.:*
Low temperature conversion of titanate nanotubes into nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles
Crystengcomm 2014, nyomdában, DOI: 10.1039/C4CE00801D
- *Óvári, L., Berkó, A., Gubó, R., Rác, Á., Kónya, Z.:*
Effect of a gold cover layer on the encapsulation of rhodium by titanium oxides on titanium dioxide(110)

- Journal Of Physical Chemistry C – Nanomaterials And Interfaces
118:(23) pp. 12340–12352. (2014)
- Kukovecz, Á., Kozma, G., Kónya, Z.:
Multi-walled carbon nanotubes: Chapter 5
In: Springer Handbook Of Nanomaterials, Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. pp. 147–188 (ISBN: 978-3-642-20594-1).
 - Haspel H., Bugris V., Kukovecz Á.:
Water sorption induced dielectric changes in titanate nanowires
Journal Of Physical Chemistry C – Nanomaterials And Interfaces
117:(32) pp. 16686–16697. (2013)
 - Xiang, C.S., Cox, P.J., Kukovecz, Á., Genorio, B., Hashim, D.P., Yan, Z., Peng, Z.W., Hwang, C. C., Ruan, G., Samuel, E.L.G., Sudeep, P.M., Kónya, Z., Vajtai, R., Ajayan, P.M., Tour, J.M.:
Functionalized low defect graphene nanoribbons and polyurethane composite film for improved gas barrier and mechanical performances
Acs Nano 7:(11) pp. 10380–20386. (2013)
 - Kukkola, J., Mohl, M., Leino, A.R., Mäklin, J., Halonen, N., Shchukarev, A., Kónya, Z., Jantunen, H., Kordás, K.:
Room temperature hydrogen sensors based on metal decorated WO₃ nanowires
Sensors And Actuators B-Chemical 186: pp. 90–95. (2013)
 - Darányi, M., Csesznok, T., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Kiricsi, I., Ajayan, P.M., Vajtai, R.:
Layer-by-layer assembly of TiO₂ nanowire/carbon nanotube films and characterization of their photo-catalytic activity
Nanotechnology 22:(19) Paper N°195701. 9 p. (2011)

Szervetlen kémia hiperalkalikus közegben

A 2009-ben létrehozott Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, Sipos Pál és Pálinkó István vezetésével, sok minden más mellett tanulmányozza a Ca, Al, Ga, és Sn ionjainak viselkedését extrém tömény (egészen 16 mol/dm³-ig) NaOH-oldatokban. Különleges körülmények között különleges kémia történik, és valóban, ilyen feltételek mellett a Ca(II)-ionok komplexálódnak cukorsavak anionjaival, szokatlan szerkezetű komplexeket alkotva. A csoport eredményei rámutattak arra, hogy az Sn(II)-, Sn(IV)- és a Ga(III)-ionok is a szokásostól eltérően viselkednek hiperalkalikus közegben.

- Radnai, T., Bálint, Sz., Bakó, I., Megyes, T., Grósz, T., Pallagi, A., Peintler, G., Pálinkó, I., Sipos, P.:
The structure of hyperalkaline aqueous solutions containing high concentrations of gallium – a solution X-ray diffraction and computational study
Physical Chemistry Chemical Physics 16:(9) pp. 4023–4032. (2014)
- Pallagi, A., Bajnóczi, É.G., Canton, S.E., Bolin, T.B., Peintler, G., Kutus, B., Kele, Z., Pálinkó, I., Sipos, P.:
Multinuclear complex formation between Ca(II) and gluconate ions in hyperalkaline solutions relevant to radioactive waste disposal
Environmental Science & Technology 48:(12) pp. 6604–6611. (2014)
- Pallagi, A., Tasi, Á.G., Peintler, G., Forgo, P., Pálinkó, I., Sipos, P.:
The complex forming between the Al(III) and gluconate in alkaline solutions
Dalton Transactions 42:(37) pp. 13470–13476. (2013)
- Pallagi, A., Csendes, Z., Kutus, B., Czeglédi, E., Peintler, G., Forgo, P., Pálinkó, I., Sipos, P.:
Multinuclear complex formation in aqueous solution of Ca(II) and heptagluconate ions
Dalton Transactions 42:(23) pp. 8460–8467. (2013)

Bioszervetlen kémiai kutatások

A Szegedi Tudományegyetemen folyó bioszervetlen kémiai kutatásokat a néhai Burger Kálmán akadémikus indította útjára 1983-ban. Az elmúlt 30 évben azonban a vizsgált rendszerek terén jelentős eltolódás következett be a makromolekulák irányába. A Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoportban jelenleg folyó kutatások három nagyobb terület, a gyógyhatású fémkomplexek kifejlesztése, a metalloproteinek szerkezeti és funkcionális modellezése, valamint a mesterséges metallonukleázok előállítására kiterjed.

A potenciálisan gyógyhatású fémkomplexekkel kapcsolatos munka során döntően az új fejlesztésű fémkomplexek biotranszformációs folyamatait és biospeciálitását vizsgálják. Az ilyen folyamatok megismerése alapvetően fontos azért, hogy meg tudják jósolni a gyógyszerjelölt fémkomplex sorsát az emberi szervezetben és azért is, hogy hozzá tudjanak járulni a hatásmechanizmus megértéséhez, és a sikeres gyógyszerfejlesztéshez is. Az *in vitro* vizsgálati adatok birtokában pedig (matematikailag és kémiailag) modellezni tudják a fémkomplexek viselkedését biológiai releváns koncentrációviszonyok között, bioligandumok jelenlétében.

Munkájuk érinti a klinikai fázisban lévő rákellenes anyagok (pl. Triapine fém-komplexei, a Ga(III) és Ru(II/III) komplexek), inzulinutánzó VO(IV) komplexek, valamint az Alzheimer-kór kezelésében alkalmazható kelátok vizsgálatát is.

A metalloproteinek funkcionális és szerkezeti modellezésével kapcsolatos munkáik egy része a natív enzimekhez hasonló aktivitással, szelektivitással és működési mechanizmussal rendelkező, kis molekulatömegű fém-komplexek kifejlesztését célozzák meg, melyek mind elméleti (a működés jobb megismerése), mind gyakorlati szempontból (bioutánzó katalizátorok kifejlesztése) értékes eredményeket szolgáltatathat. Másrészt vizsgálják számos metalloprotein fémkötő sajátosságait működésük jobb megértése céljából, de a vizsgált fehérjék szabályozása terápiás felhasználást is nyerhet. Így például azonosították a humán ZnT3 cink-transzporter fehérje cinkkötő szekvenciáját, ami a feltételezések szerint kapcsolatban áll az Alzheimer-kórra jellemző β -amiloid plakkok kialakulásával.

Munkájuk harmadik részében részletesen vizsgálják a colicin E7 bakteriális toxin nukleáz doménjét. Ez a fehérje ugyanis a C-terminális részén található Zn(II)-iont tartalmazó aktív központja révén katalizálja a DNS foszfodiészter kötéseinek hidrolitikus hasítását, de e folyamat lejátszódásához elengedhetetlen a fehérje N-terminális végének jelenléte, amely intramolekuláris allosztérikus szabályozást biztosít az enzim működéséhez. Ezt kihasználva olyan biztonságos mesterséges nukleázok kifejlesztésén dolgoznak, amelyek nemcsak az *in vitro* molekuláris biológiai kutatásokat segíthetik, hanem segítségükkel sejteken belül gének alakíthatók át (javíthatók, változtathatók, vagy kiüthetők), ami számos ma még gyógyíthatatlan betegség esetén jelenthetne megoldást.

- Dömötör, O., Hartinger, C.G., Bytcek, A.K., Kiss, T., Keppler, B.K., Enyedy, É.A.:

Characterization of the binding sites of the anticancer ruthenium(III) complexes KP1019 and KP1339 on human serum albumin via competition studies

Journal Of Biological Inorganic Chemistry 18:(1) pp. 9–17. (2013)

- Árus, D., Dancs, Á., Nagy, N.V., Gajda, T.:

A comparative study on the possible zinc binding sites of the human ZnT3 zinc transporter protein

Dalton Transactions 42: pp. 12031–12040. (2013)

- Czene, A., Németh, E., Zóka, I., Jakab-Simon N.I., Körtvélyesi, T., Nagata, K., Christensen, H.E.M., Gyurcsik B.:

The role of the N-terminal loop in the function of Colicin E7 nuclease domain

Journal Of Biological Inorganic Chemistry 18:(3) pp. 309–321. (2013)

- *Milunovic, M.N.M., Enyedy, É.A., Nagy, N.V., Kiss, T., Trondl, R., Jakupec, M.A., Keppler, K.B., Krachler, R., Novitchi, G., Arion, V.B.:*
L- and D-proline thiosemicarbazone conjugates: coordination behavior in solution, and the effect of copper(II) coordination on their antiproliferative activity
Inorganic Chemistry 51:(17) pp. 9309–9321. (2012)

Szteroidkémiiai kutatások

Az SZTE Szerves Kémiai Tanszékén a természetes eredetű szerves vegyületek kutatása több évtizedes múltra tekint vissza. A korábban folyó peptidkémiiai, alkaloidkémiiai és heterociklusos molekulákkal folytatott intenzív kutatások a múlt század hatvanas éveitől kezdve a szteránvázis vegyületekkel végzett kísérletes munkákkal egészültek ki, és ez utóbbi tématerület a mai napig is a tanszék egyik fő kutatási profilját képezi. A Szteroidkémiiai Kutatócsoport különböző alapvázú szteroidszármazékok (elsősorban természetes nemihormon analogonok) szintetikus szerkezetmódosításával foglalkozik, melynek célja az eredeti biológiai hatás háttérbe szorítása és egy új főhatás előtérbe helyezése.

Napjaink szteroidkutatásának fő célja a már meglévő, ismert származékoknál szelektívebb hatású vegyületek szintézise. A főhatás növelésére és a mellékhatások háttérbe szorítására a vázon végrehajtott módosítások, a különböző funkciós csoportok bevitele, és újabban, a heterociklusokat is tartalmazó szteroidok előállítására ad lehetőséget. Az utóbbi évek kutatási eredményei alátámasztották, hogy számos szteránvázis vegyület összetett hatásmechanizmussal közvetlenül és szelektív módon képes a ráksejtekre hatni, melynek eredményeként azok burjánzása megakadályozható, ugyanakkor az egészséges sejtosztódás érintetlen marad. Így a heterociklusos szteroidok alkalmazása a célzott rákterápia kiváló lehetőségét kínálja. Terápiás jelentőségük mellett a szteránvázis vegyületek kutatása szintetikus szempontból is érdekes kihívás, hiszen a viszonylag merev alapváz miatt számos ismert kémiai reakció az egyszerűbb molekulákhoz képest más hozammal, eltérő szelektivitással játszódik le, valamint a vázhoz kondenzált, vagy ahhoz kapcsolódó új heterogyűrű konformációs mozgási lehetőségei is módosulnak.

A szegedi szteroidkémiiai kutatások manapság főleg a különböző heterociklusokat tartalmazó vegyületek előállítására irányulnak. Ennek okai abban keresendők, hogy az egyszerűbb szubsztituált származékok farmakológiai vizsgálata nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket, és zömében megmaradt

a vegyületek elsődleges hormonális aktivitása. A különböző heteroatomokat tartalmazó gyűrűk szteránvázon történő kiépítésére ugyanakkor számos szintetikus lehetőség áll rendelkezésre, és az ilyen molekularészek jelentősen befolyásolhatják a vegyület biológiai célmolekulához való kötődését, és ezáltal a hatását is.

- Kovács, D., Wölfling, J., Szabó, N., Szécsi, M., Kovács, I., Zupkó, I., Frank, É.: An efficient approach to novel 17-5'-(1',2',4')-oxadiazolyl androstenes via the cyclodehydration of cytotoxic O-steroidacylamidoximes, and an evaluation of their inhibitory action on 17 α -hydroxylase/C_{17,20}-lyase *European Journal Of Medicinal Chemistry* 70: pp. 649–660. (2013)
- Kovács, D., Mótyán, G., Wölfling, J., Kovács, I., Zupkó, I., Frank, É.: A facile access to novel steroidal 17-20-(1',3',4')-oxadiazoles, and an evaluation of their cytotoxic activities in vitro *Bioorganic And Medicinal Chemistry Letters* 24:(5) pp. 1265–1268. (2014)
- Frank, É., Kovács, D., Schneider, G., Wölfling, J., Bartók, T., Zupkó, I.: Synthesis of novel steroidal 16-spiroisoxazolines by 1,3-dipolar cycloaddition, and an evaluation of their antiproliferative activities in vitro *Molecular Diversity* 18:(3) pp. 521–534. (2014)
- Mernyák, E., Szabó, J., Bacsa, I., Huber, J., Schneider, G., Minorics, R., Bózsity, N., Zupkó, I., Varga, M., Bikádi, Z., Hazai, E., Wölfling, J.: Syntheses and antiproliferative effects of D-homo- and D-secoestrones *Steroids* 87: pp. 128–136. (2014)