

Bailey és Warren rácsos gerendák viselkedéselemzése 30 m-es nyílású gyaloghíd esetén

Behaviour analysis of Bailey and Warren lattice girders for a pedestrian walkway with 30m opening

SIMON Blanka-Zsófia¹, SÁRA András²

¹simonblankazsofia@yahoo.com, ²saraandrei2703@gmail.com

Kolozsvári Műszaki Egyetem, Építőipari Kar

Vezető tanára: S.L. Dr. Ing. DANCIU Alexandra Denisa

Kivonat:

A dolgozat két különböző típusú rácsos szerkezetű gyaloghíd összehasonlítását tartalmazza. A tanulmányozott Warren, illetve Bailey struktúrák geometriai felépítése megegyezik: nyílás 30 m, szélesség 2,8 m, valamint magasság 1,5 m. A szerkezeti elemzés, valamint számítás a SAP2000 számítási programmal lett elvégezve. A terhelések továbbá ezek kombinációjának megállapítására a SR EN 1991-2-2004 szabványt alkalmaztuk. A kapott eredményeket követően elvégeztük a fellépő feszültségek mennyiségi összehasonlítását. Ezen elemzések után a Bailey-típusú szerkezetek kivitelezési technológiáját és az építőiparban betöltött jelentőségét ismertetjük mindemellett a két struktúra célszerű alkalmazását is tárgyaljuk.

Kulcsszavak: Rácsos gerenda, moduláris, elemzés, struktúra, SAP2000

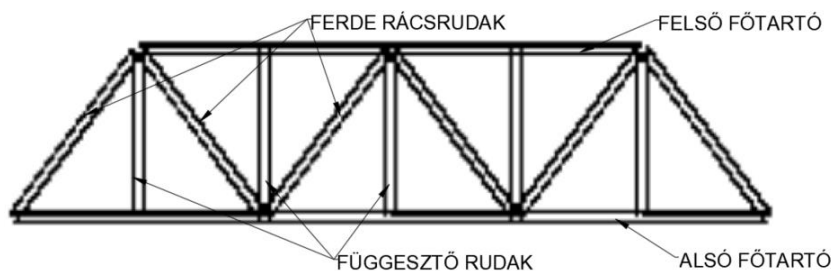
1. BEVEZETÉS

A rácsszerkezetű gerendák nagy merevségű és jó viselkedésű szerkezetek különböző terhelések alatt, költséghatékonyak és jó választásnak bizonyulnak különböző konstrukciókhoz. A Warren szerkezetek a világ minden részén közepes és nagy nyílású hidak és különböző szerkezeti rendszerek alapját képezik. A szerkezet tervét James Warren és Willoughby Theobald Monzani mérnökök 1848-ban szabadalmaztatták [1]. Az első híd, amely a Warren-konfigurációt alkalmazta, a New York-i Manhattan-híd. Ezeket a szerkezeteket általában 20 és 100 m közötti nagy nyílásoknál használják [2]. A szerkezet két főtartóból áll, amelyeket egyenlő oldalú háromszög alakú ferde rácsrudak kötnek össze. A jobb merevítés érdekében függőleges elemeket, úgynevezett függesztő rudakat használnak (1. ábra). A Warren-rácsos gerenda egyik fő előnye, hogy képes a terheket egyenletesen elosztani az elemeiben, ez abban az esetben érvényes, ha a hídra egyenletesen elosztott terhek hatnak. Koncentrált terhelés esetén a szerkezet kedvezőtlenül viselkedik. A szerkezeti kialakítás és a szerkezet elemeinek rögzített csomópontjai miatt csak húzó- és nyomófeszültségek lépnek fel, a hajlító igénybevétel figyelmen kívül hagyásával [3]. A Warren-féle rácsos gerendákat gyakran használják vasúti híd-infrastruktúra építéséhez. Repülőtéri hangárok és repülőgép-szárnyak építésénél is alkalmazzák.

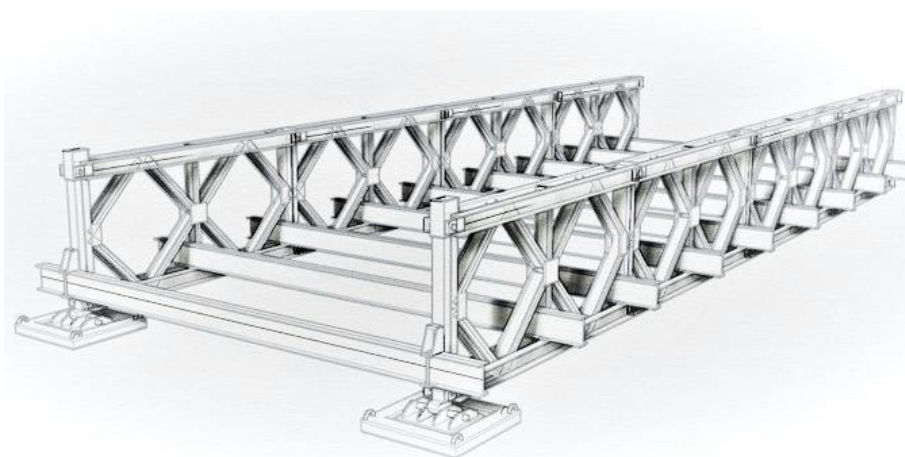
Az 1900-as évek egyik legnagyobb híd-találmánya a Donald Bailey mérnök által feltalált Bailey-híd volt. 1940-1941-ben a britek fejlesztették ki katonai felhasználásra a második világháború alatt, és széles körben alkalmazták a brit, kanadai és amerikai katonai mérnöki egységek. A Bailey szerkezet (2. ábra) előnye, hogy az összeszereléshez nincs szükség speciális szerszámokra vagy nehézgépekre. A fa és acél hídelemek elég kicsik és könnyűek ahhoz, hogy teherautóval szállítsák őket, és daru használata nélkül, kézzel emeljék a helyükre. A hidak teherbírásának köszönhetően tankokkal is át lehet kelni rajtuk. A Bailey hidakat továbbra is széles körben használják.

A Bailey alkatrészek szabványos acélötvözetekből készültek, és elég egyszerűek ahhoz, hogy a különböző gyárakban készült alkatrészek egymással felcserélhetőek legyenek. Az alkatrészek mozgatásához kevés ember szükséges, így a hadsereg mérnökei könnyen és gyorsan tudták összerakni a hidat, utat nyitva a mögöttük haladó csapatoknak és szállítmányoknak. A moduláris kialakítás lehetővé tette a mérnökök számára, hogy minden hidat olyan hosszúra és erősre építsenek, amilyenre szükségük van, megduplázva vagy megháromszorozva a tartó oldallapokat vagy az úttest szakaszait. Így a Bailey hidak konfigurációja különböző alakú, és egy szópárral utalnak rá: SINGLE-SINGLE, DOUBLE-SINGLE, TRIPLE-SINGLE, DOUBLE-DOUBLE, TRIPLE-DOUBLE (3. ábra) [5]. Az első szó az egymás mellett elhelyezett panelek számát, a második szó pedig a szintek számát jelöli, amelyekre a paneleket szerelték. A Bailey struktúra hasznos tulajdonsága, hogy

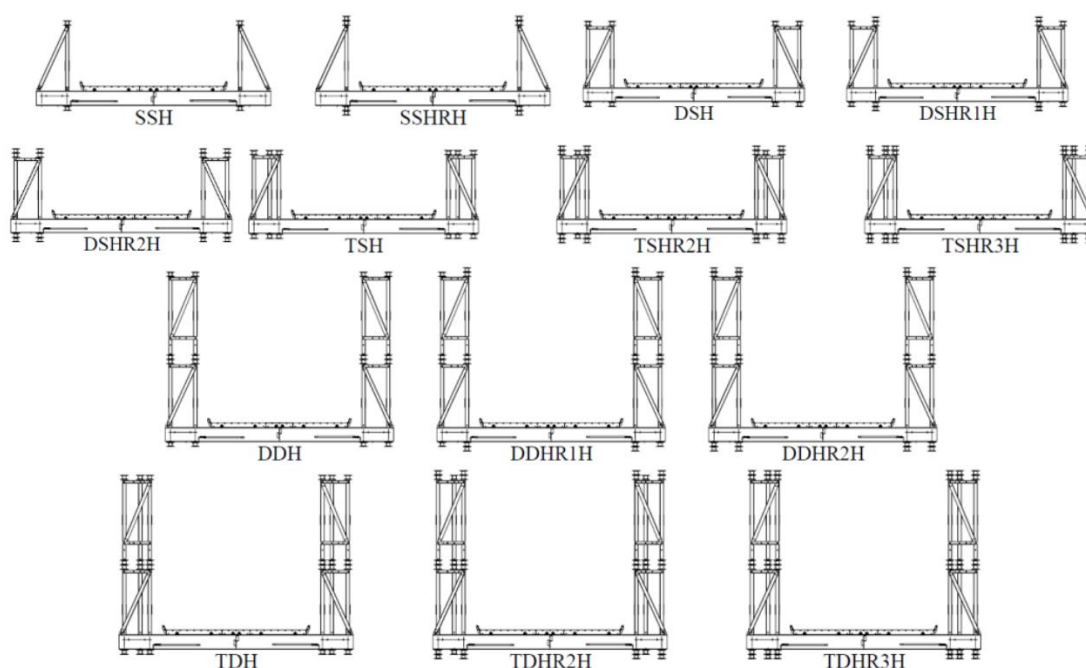
az akadály egyik oldaláról a másik oldalára is át lehet csúsztatni (4. ábra) [6]. Az első fázisban görgőket szerelnek fel, hogy lehetővé tegyék a híd áthelyezését. Ezután a paneleket összeillesztik, és ezzel egyidejűleg a hídra szerelik a pályaszerkezetet is. Ebben a rendszerben a híd elülső részét ékekkel felfelé billentik, hogy megkönnyítsék a híd egyik oldaláról a másikra való csúsztatását. A híd másik végén van egy tartószerkezet, amelyet teherautóval, lánctalpas járművel, de akár emberi erővel tolnak a felszerelt görgőkön. Végül, miután a híd a végleges helyzetébe került, a görgőket emelőkkal eltávolítják. Ezután a híd használatba vehető.



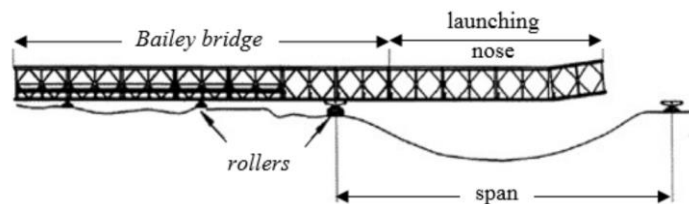
1. ábra



2. ábra



3. ábra

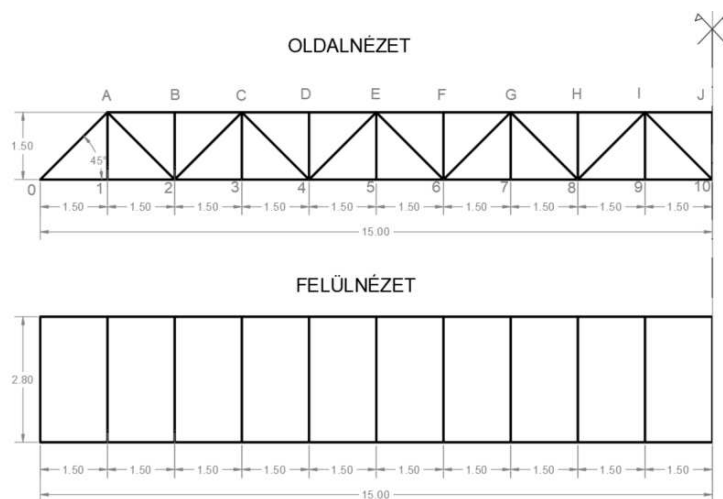


4. ábra

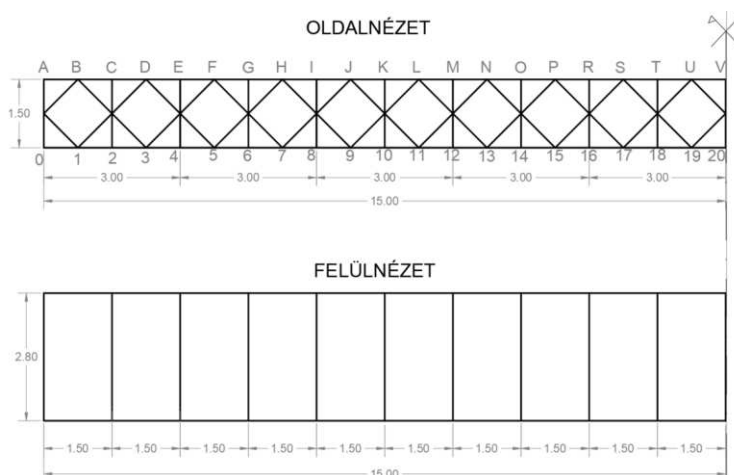
2. ÖSSZEHAISONLÍTÓ ELEMZÉS

Ebben a cikkben két 30 m-es nyílású, 2,8 m széles és 1,5 m magas főgerendákból álló gyaloghídat vizsgáltunk. A két vizsgált szerkezet geometriai sémáját a 5. és 6. ábra mutatja. A feszültségelosztás összehasonlításhoz két típusú főgerendát választottunk: Warren típusú és a Bailey típusú rácsos gerendák. A következő lépésben a rácsos gerendák főtartóinak méretezését végeztük el a kapott maximális axiális feszültségre. Az útpálya része betonlapból, a burkolat pedig aszfaltból készül. Az itt bemutatott előzetes méretezési szakaszban nem vettük figyelembe az útpálya gerendái és a betonlap közötti összetett viselkedést. A második lépésben a karakterisztikus terhelést értékeltük. A terhelések több kategóriába sorolhatók attól függően, hogy milyen okból keletkeznek. Az egy folyóméterre jutó terhelést a főgerendák, az összekötő darabok, a betonlap és a kiöntött aszfalt önsúlya adja. A változó terhelést a gyalogosforgalomból, a szervízjárműből és a közvetett szélhatsóból származó esetleges terhelés jelenti. A terhelések értékeit a 2.2. alfejezet mutatja be.

A harmadik szakasz az anyagok és a szelvények kiválasztása. A két híd építéséhez használt anyag S275 acél, amelynek folyáshatára $f_y = 275 \text{ N/mm}^2$ és szakítószilárdsága $f_u = 430 \text{ N/mm}^2$. A két szerkezetben használt szelvényeket az 1. táblázat tartalmazza.



5. ábra



6. ábra

1.táblázat – Warren és Bailey struktúrák szerkezeti elemei

Szerkezeti elemek	Warren		Bailey	
	Szelvény (mm)	Terület (cm ²)	Szelvény (mm)	Terület (cm ²)
Felső főtartó	180x100x12.5	63.75	2IPE 200	63.75
Alsó főtartó	180x100x12.5	63.75	2IPE 200	63.75
Ferde rácsrudak	100x60x10	12.16	IPE140	12,16
Függesztő rudak	100x40x4	10.56	IPE140	10.56

2.1. A szerkezet geometriája

A vizsgált szerkezetek geometriája a 4. és 5. ábrán látható. A geometriai elemeket a 2. táblázat foglalja össze.

2.táblázat – A struktúrák geometriai sémája

	Warren/ Bailey
Hossz (L)	30 m
Szélesség (B)	2,8 m
Hasznos szélesség (Bc)	2,6 m
Alfa szög	45 °
Panel hossza (l)	1,5 m
Magasság (H)	1,5 m
Betonlap vastagsága	0,12 m
Aszfalt burkolat vastagsága	0,04 m

2.2. Terhelések

A főgerenda számításánál figyelembe vett terhek a következők: állandó terhek, a gyalogosok, valamint a szervízjármű által adott terhelés és a szél hatása. A figyelembe vett tervezési helyzetek a szerkezet normál működési feltételeinek megfelelő állandó helyzetek, amelyeket az alapvető csoportosítás szerint az (1) összefüggés szerint kombinálnak:

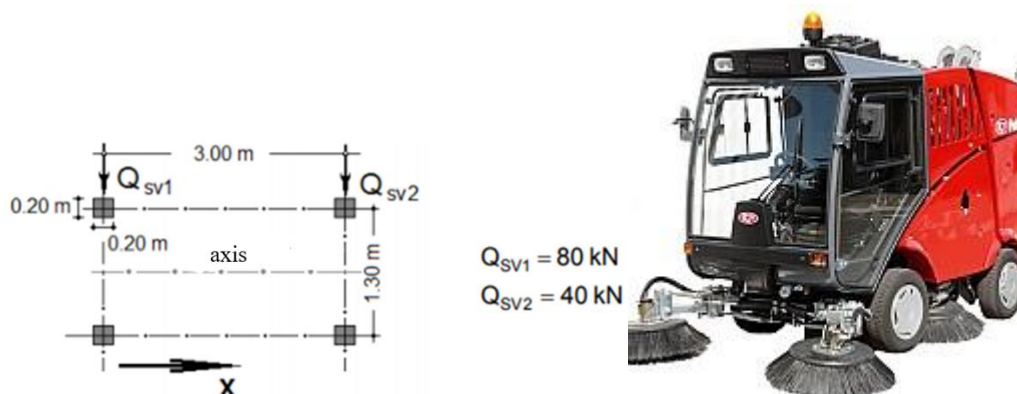
$$\sum_j \gamma_{G,j} * G_{k,j} + \gamma_{Q,1} * Q_{k,j} + \sum_{i>1} \gamma_{Q,i} * \Psi_{0,i} * Q_{k,i} \quad (1)$$

ahol: $G_{k,j}$ - az állandó terhek karakterisztikus értékei, $Q_{k,1}$ - egy változó terhelés karakterisztikus értéke, $Q_{k,i}$ - a változó terhelések karakterisztikus értékei, $\gamma_{G,j}$ - az állandó terhelés $G_{k,j}$ részleges biztonsági együtthatója, $\gamma_{Q,j}$ - a változó hatás $Q_{k,j}$ részleges biztonsági együtthatója, Ψ_0, Ψ_1, Ψ_2 - csökkentési együtthatók a változó terhelések csoportosításakor [7].

A gyaloghidakra előírt hatások: a gyalogos- és kerékpárosforgalomból, kisebb és közös szerkezetekből, a szerkezetek karbantartásából (a szervízjárművekből) és baleseti helyzetekből eredő terhelések. Ezek a terhelések függőleges és vízszintes statikus és dinamikus erőket okoznak a szerkezetben. A függőleges terhelések statikai számításánál egyenletesen elosztott terhelést vesz figyelembe $q_{flk} = 5 \text{ kN/m}^2$ és koncentrált terhelés $Q_{fwk} = 10 \text{ kN}$. Ha a közlekedőfolyosót szervízjárművel látják el, akkor a koncentrált terhelést Q_{fwk} figyelmen kívül kell hagyni. A 7. ábra mutatja a két szerkezet véletlenszerű terhelésének tekintett szolgálati járművet. A jármű négy keréssel rendelkezik, amelyek egyenként $0,20 \times 0,20 \text{ m}$ alapterületűek, a két tengely közötti távolság 3 m , a kerekek közötti távolság pedig $1,30 \text{ m}$. Az első kerekre ható terhelést a következővel jelöljük Q_{sv2} és értéke 40 kN . A hátsó kerekek terhelése kétszerese az első kerekek terhelésének $Q_{sv1} = 80 \text{ kN}$.

A számítások során $1,35$ -ös részleges biztonsági tényezőt alkalmazunk a saját tömegre, valamint a személyek és a szervízjármű által okozott terhelésekre. Közvetett szélhatás esetén a részleges biztonsági tényező $1,5$, a csökkentési tényező pedig $0,3$. A gyaloghidaknál alkalmazott terhelési csoportok szerint a gyaloghídat vagy gyalogosokkal, vagy szervízjárművel lehet terhelni, a két terhelést nem vesszük egyidejűleg figyelembe a gyaloghíd normál üzemének megfelelő tervezési helyzetekben.

A terhelésértékelésből eredő terhelések a 3. táblázatban láthatók. A szélhatást a két szerkezet referenciamaagasságának figyelembevételével értékeltük, a következőképpen $Z_e = 10 \text{ m}$ II. kategóriájú terepen, amely kevés növényzettel és elszigetelt akadályokkal rendelkező területnek felel meg, ahol a szélsébség $V_b = 16 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ és a levegő sűrűsége $\rho_{\text{levegő}} = 1,25 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. A fent bemutatott adatok alapján a következő expozíciós együtthatót vontuk ki: $c_{e,Ze} = 2,35$.



7. ábra

3. táblázat - Terhelésértékelés

Terhelés típus	Érték
Állandó terhelés	$g_{tot} = g_{főgerenda} + g_{ö.elem} + g_{betonlap} + g_{aszfalt}$ $= 13,59 \frac{\text{kN}}{\text{m}}$ $g_{\text{állandó}} = \frac{g_{tot}}{2} = 6,79 \frac{\text{kN}}{\text{m}}$
Esetleges terhelés – emberek	$p_{ember} = 5 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2}$

<i>Terhelés típus</i>	<i>Érték</i>
	$p_{ember.1} = p_{ember} * B_c = 13 \frac{kN}{m}$
Esetleges terhelés – szervízármű	$Q_{SV1} = 80kN$ $Q_{SV2} = 40kN$
Szél hatása	$w = C_{f,x} * q_{p,Ze} = 0,79 \frac{kN}{m^2}$ Közvetett szélhatás: $p_{w.ind} = \frac{p_w * \frac{h_w}{2}}{B} = 0,32 \frac{kN}{m}$

2.3. Az erőfeszítés kiszámítása

A gerendák elemeiben fellépő tengelyerőket a 2D szerkezetek SAP2000-ben történő modellezéséből nyertük. A két főgerenda által egyenlő mértékben felvett terheket vettünk figyelembe. A terheket statikus terhek formájában (önsúly, közvetett szélhatás, zsúfoltságból eredő terhelés) alkalmaztuk a szerkezetekre. Mivel a szervízármű mozgó erők konvoját képviseli, olyan erőkét, amelyek bármikor a szerkezet hosszában bármelyik pozíciót elfoglalhatják, a jármű hatását mozgó teherként modelleztük.

A terhelések 4 különböző kombinációját vettük figyelembe, mind az SLS (üzemi határállapot), mind az ULS (végső határállapot) esetében. Ezekben a határállapotokban az Eurocode által előírtaknak megfelelően külön vettük figyelembe a személyekre és a járműre ható terheket. Minden egyes kombináció esetében különböző szorzási együtthatókat használtunk, amelyeket az 4. táblázat tartalmaz.

4. táblázat – Szorzási együtthatók

	<i>Önsúly</i> <i>(g.Ed.g)</i>	<i>Közvetett szélhatás</i> <i>(Pw)</i>	<i>Zsúfoltságból</i> <i>eredő terhelés</i> <i>(Pem)</i>	<i>Szervízármű</i> <i>(Szervjár)</i>
Komb_EM_SLS	1	0,3	1	-
Komb_JÁR_SLS	1	0,3	-	1
Komb_EM_ULS	1,35	0,45	1,35	-
Komb_JÁR_ULS	1,35	0,45	-	1,35

Az SLS-nél SAP szoftverrel kiszámítottuk a maximális rugalmas alakváltozásokat (5. táblázat), az ULS-nél pedig a maximális tengelyfeszültségeket (6. táblázat).

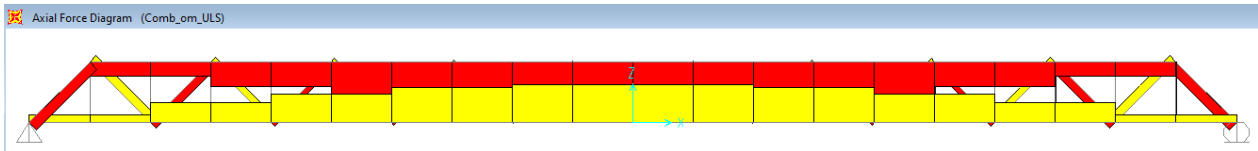
5. táblázat - Maximális rugalmas alakváltozások

	<i>Kombináció</i>	<i>Érték</i>		<i>% reduction Bailey vs Warren</i>	<i>% reduction Warren vs Bailey</i>
		<i>WARREN</i>	<i>BAILEY</i>		
Rugalmas alakváltozás	EM_SLS	-0,187	-0,138	26,20%	-35,51%
	JÁR_SLS	-0,14	-0,103	26,43%	-35,92%
Rugalmas alakváltozás az esetleges terhelésekből	P.em	-0,09	-0,067		
	Szervjár	-0,44	-0,032		

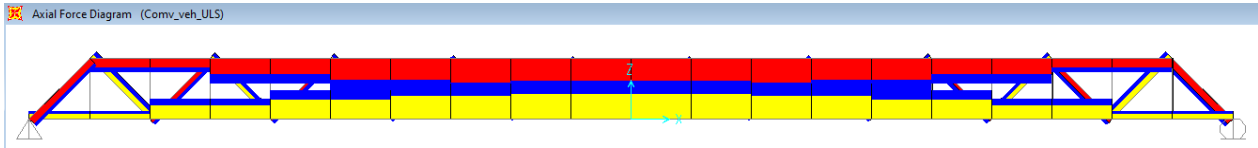
6. táblázat – Maximális tengelyfeszültségeket

<i>Szerkezeti elemek</i>	<i>Kombináció</i>	<i>Érték</i>		<i>% reduction Bailey vs Warren</i>	<i>% reduction Warren vs Bailey</i>
		<i>WARREN</i>	<i>BAILEY</i>		
Felső főtartó	EM_ULS	-1357	-1287	5,16%	
	JÁR_ULS	-1066	-1010	5,25%	
Alsó főtartó	EM_ULS	1339	1282	4,26%	
	JÁR_ULS	1040	1006	3,27%	
Ferde rácsrudak +	EM_ULS	319	175	45,14%	
	JÁR_ULS	259	140	45,95%	
Ferde rácsrudak -	EM_ULS	-368	-170	53,80%	
	JÁR_ULS	-288	-137	52,43%	
Függesztő rudak	EM_ULS	29	-240	927,59%	112,08%
	JÁR_ULS	16	-187	1268,75%	108,56%

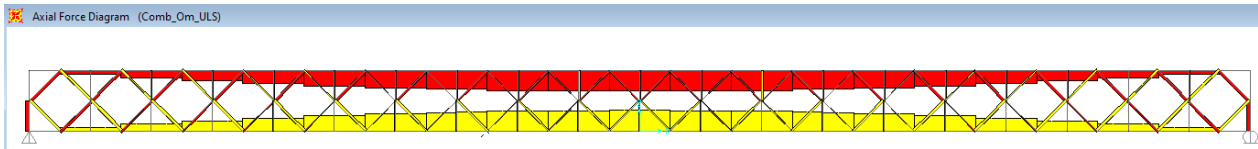
A 8., 9., 10. és 11. ábrákon az gyalogosterhelés és a szolgálati járműterhelés kombinációjának erő kifejtési diagramjai láthatók a Warren majd Bailey struktúrákon.



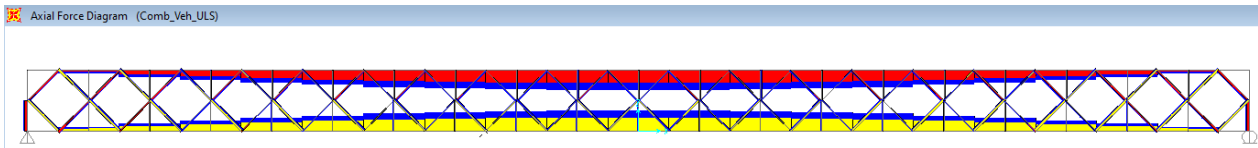
8. ábra



9. ábra



10. ábra



11. ábra

3. 2D STRUKTÚRA MÉRETEZÉSE

A két szerkezetet a kétdimenziós elemzésből kapott erők szerint méreteztük. Mindkét szerkezet esetében S275-ös acélt alkalmaztak: $f_y = 275 \frac{N}{mm^2}$ és $f_u = 430 \frac{N}{mm^2}$. (12. ábra, 13. ábra)

A Warren-szerkezet elemeihez használt keresztmetszeteket a 7. táblázat mutatja be, az egyes elemekben lévő feszültségek megfelelő szilárdsági ellenőrzésével együtt, a Bailey-szerkezet esetében ugyanezeket az elemeket a 8. táblázat tartalmazza.



12. ábra



13. ábra

7. táblázat – Warren 2D struktúra méretezése

<i>Szerkezeti elem</i>	<i>Szelvény</i>	<i>Normál erő</i> [kN]	<i>Teherbírás</i> [kN]	<i>Ellenőrzés</i>
Alsó fő-tartó	180x100x12.5mm	$N_{T.I.W} = 1339$	$N_{pl.Rd.T.I.W} = \frac{A_{T.I.W} * f_y}{\gamma_{M0}} = 1753,13$	$\frac{N_{T.I.W}}{N_{pl.Rd.T.I.W}} = 0,76 < 1$
Felső fő-tartó	180x100x12.5mm	$N_{Ed.T.S.W} = -1357$	$N_{b.rd.T.S.W} = \chi_{T.S.W} * \frac{A_{T.S.W} * f_y}{\gamma_{M1}} = 1494,94$	$\frac{N_{Ed.T.S.W}}{N_{b.rd.T.S.W}} = 0,91 < 1$
Ferde rács-rudak -	100x60x10mm	$N_{Ed.D.c.W} = -368$	$N_{b.rd.D.W} = \chi_{D.W} * \frac{A_{D.W} * f_y}{\gamma_{M1}} = 412,3$	$\frac{N_{Ed.D.c.W}}{N_{b.rd.D.W}} = 0,89 < 1$
Ferde rács-rudak +	100x60x10mm	$N_{Ed.D.i.W} = 319$	$N_{pl.Rd.D.i.W} = \frac{A_{D.W} * f_y}{\gamma_{M0}} = 770$	$\frac{N_{Ed.D.i.W}}{N_{pl.Rd.D.i.W}} = 0,41 < 1$
Függesztő rudak	140x40x4mm	$N_{Ed.M.W} = 29$	$N_{pl.Rd.M.W} = \frac{A_{D.W} * f_y}{\gamma_{M0}} = 290 \text{ kN}$	$\frac{N_{Ed.M.W}}{N_{pl.Rd.M.W}} = 0,1 < 1$

8. táblázat – Bailey 2D struktúra méretezése

Szerkezeti elem	Szelvény	Normál erő [kN]	Teherbírás [kN]	Ellenőrzés
Alsó főtartó	2 x IPE 200	$N_{Ed.T.I.B} = 1282$	$N_{pl.Rd.T.I.B} = \frac{A_{TB} * f_y}{\gamma_{M0}}$ $= 1567,5 \text{ kN}$	$\frac{N_{Ed.T.I.B}}{N_{u.Rd.T.I.B}} = 0,79$ < 1
Felső fő-tartó	2 x IPE200	$N_{Ed.T.S.B} = -1287$	$N_{b.Rd.T.S.B} = \chi_{T.S.B} * \frac{A_{TB} * f_y}{\gamma_{M1}}$ $= 1439,25$	$\frac{N_{Ed.T.S.B}}{N_{u.Rd.i.B}} = 0,89 < 1$
Ferde rács-rudak és függesztő rudak	IPE 140	$N_{Ed.i.B} = 240$	$N_{u.Rd.i.B} = 362,48$	$0,66 < 1$

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A Warren és Bailey szerkezetek tanulmányozását követően megállapíthatjuk, hogy a rácsos gerendák feltalálása jelentős szerepet töltenek be az építészetben. Azonban mindkét szerkezetnek megvan a célszerű alkalmazása. Hidak tervezésekor a Warren típusú struktúrák előnyben részesülnek nagy nyílások, valamint jelentős terhelések esetén például vasúti hidaknál. A Bailey szerkezetek erőssége a moduláris konfigurációban rejlik. Ellenben ez nagy terhelések esetén hátrányt jelent mivel számottevően megnő a híd mérete ezáltal az önsúlya. Így a Bailey típusú hidak főként gyalogosforgalomra alkalmasak.

Az elemzés azt mutatta, hogy azonos nyílású és nyomtávú gyalogosjárda-szerkezet esetén a Bailey-típusú szerkezeteknél a tengelyerők eloszlása 4...5%-kal kisebb a lábzatokban (felső és alsó láb) a Warren-típusú szerkezetekhez képest, míg a Bailey-szerkezet függőleges és ferde elemeiben a tengelyerő összege 50%-kal kisebb.

A Bailey-hidak világméretű sikere ismét egyedülálló moduláris felépítésüknek és a nehézsúlyú gépek minimális igénybevételével történő összeszerelésüknek köszönhető, mivel a hidak szabványos acélból készülnek, amelynek kis önsúlya van. Így ezek gazdaságos szerkezetek mind a gyártás, mind a kivitelezés szempontjából [8].

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Warren_truss
- [2] https://www.steelconstruction.info/Trusses#Warren_truss
- [3] <https://www.engineeringcivil.com/what-are-the-differences-among-warren-truss-howe-truss-and-pratt-truss.html>
- [4] https://ro.other.wiki/wiki/Bailey_bridge
- [5] <https://web.mst.edu/~rogersda/umrcourses/ge342/Bailey%20Bridge-revised.pdf>
- [6] <https://www.chuan.eu/our-products/steel-structures/bailey-bridge/>
- [7] UT Press, P. Moga, Ș. I. Guțiu, C. Moga, Pasarele pietonale – lucrare de sinteză.
- [8] <http://m.ro.jsbaileybridge.com/steel-frame-bridge>
- [9] Andrei-Dorel SARA, Blanka-Zsófia SIMON, "Analiza comportării grinzelor cu zăbrele de tip Bailey și Warren pentru o pasarelă pietonală cu deschiderea de 30 m" Revista drumuri poduri, Vol. Anul XXVII, nr. 286, pg. 18-22, 2021

Fe(II)-komplexek szintézise glioximokkal, bórsav-észterekkel, alkalmazhatóságuk és fizikai-kémiai vizsgálatuk

Synthesis of Fe(II)-complexes with glyoximes, boric acid esters, their applications and physical-chemical study

BUJÁKI Eszter

bujakier@gmail.com

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki kar

Vezető tanára: Ifj. VÁRHELYI Csaba

Kivonat

A kutatásom során $[Fe(2\text{-oktanon})_2(\text{hidrazon})(1\text{-H-1,2,4-triazol-amin})_2]$, $[Fe(2\text{-oktanon})_2(\text{Ph-hidrazon})(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ és a $[Fe(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOMe})_2]$ komplexeket állítottam elő glioximokkal, aminokkal és bórsav-észterekkel. A komplexek rövid ismertetését követően, bemutatásra kerül a kémiai szerkezetük, valamint sajátosságaik is, különböző műszeres analízisek, mint például infravörös-, UV-VIS és Mössbauer spektroszkópia, valamint termoanalitikai (TG-DTA-DTG) és porröntgen diffrakciós (XRD) módszerek segítségével. Az alábbi komplexek széles körben alkalmazhatóak, úgy katalizátorként, mint antibakteriális- vagy daganatellenes szerként is használatosak.

Kulcsszavak: Fe-komplex, spektroszkópia, porröntgen diffrakció és termoanalitikai módszer

1. BEVEZETŐ

A vasat az ókorban „mennyei” fémként emlegették, hiszen a meteoritok egyik fő alkotóeleme. A természetben kizárólag vasércekben fordul elő, illetve elemi állapotában csak a földre jutott hullócsillagokban található [1]. Vegyületeiben legfőképpen a Fe(II) és Fe(III) vegyértékállapotban van jelen, azonban léteznek Fe(I), Fe(IV) és Fe(VI) származékokkal alkotott vegyületei is.

Élettani szempontból, számos folyamatban részt vesz, és döntő elemnek mondható az élet kialakulásának szempontjából is. Hiánya akár felboríthatja a szervezet működését, fokozhatja a stresszt és a ferroptózis kialakulását [2].

Napjainkban, a vas vegyületeinek széles körű a felhasználása, például az orvostudományban nanorészecskékként használatosak, mivel egyedi fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. A rákos betegek gyógyítására végeznek kísérleteket vele, valamint antibakteriális szerként is számon van tartva [3].

A dioximok az átmeneti fémek analitikai reagensei, komplexeik antimikrobális-, rákellenes-, radiofarmakológiai- és terápiás szerként vannak nyilvántartva [5].

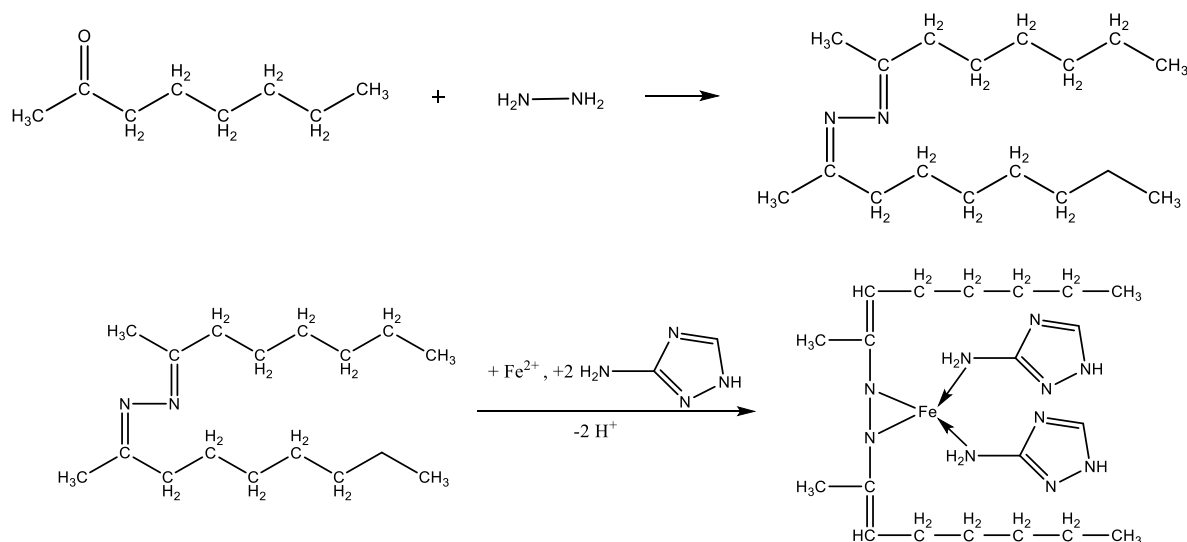
A legtöbbet használt bórsav-észter a trialkoxi-borán, illetve a triarilalkoxi-borán. Jellemzően monomer vegyületek, valamint a legtöbb szerves oldószerben oldódnak [4].

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2. 1. $[Fe(2\text{-oktanon})_2(\text{hidrazon})(1\text{-H-1,2,4-triazol-amin})_2]$ szintézise

Először elkészítettük a 2-oktanon-hidrazon oldatot, 0,6 mL ($n=0,015$ mol) hidrazin és 4,7 mL ($n=0,03$ mol, $m=3,8$ g, $\rho=0,82$ g/cm³) 2-oktanon elegyítésével, majd hozzáadagoltunk 5 mL metanolt.

A továbbiakban 0,42 g FeSO₄·7H₂O-t összekevertünk 0,3 g C-vitaminnal (aszkorbinsavval), és feloldottuk 10 mL vízben, CO₂ szférában. Az elegyhez, az előzőleg előállított 2-oktanon-hidrazonból 0,0015 molnyit adagoltunk. Ezek után elkészítettük a 0,25 g (0,003 mol) 1,2,4-triazol-amin 5 mL metanolos oldatát, amit szintén hozzáadunk az oldatunkhoz. Szűrés után a komplex színe sötétbarna, molekulaképlete C₂₀H₃₈FeN₁₀, illetve M=474, 43 a.t.e (g/mol).

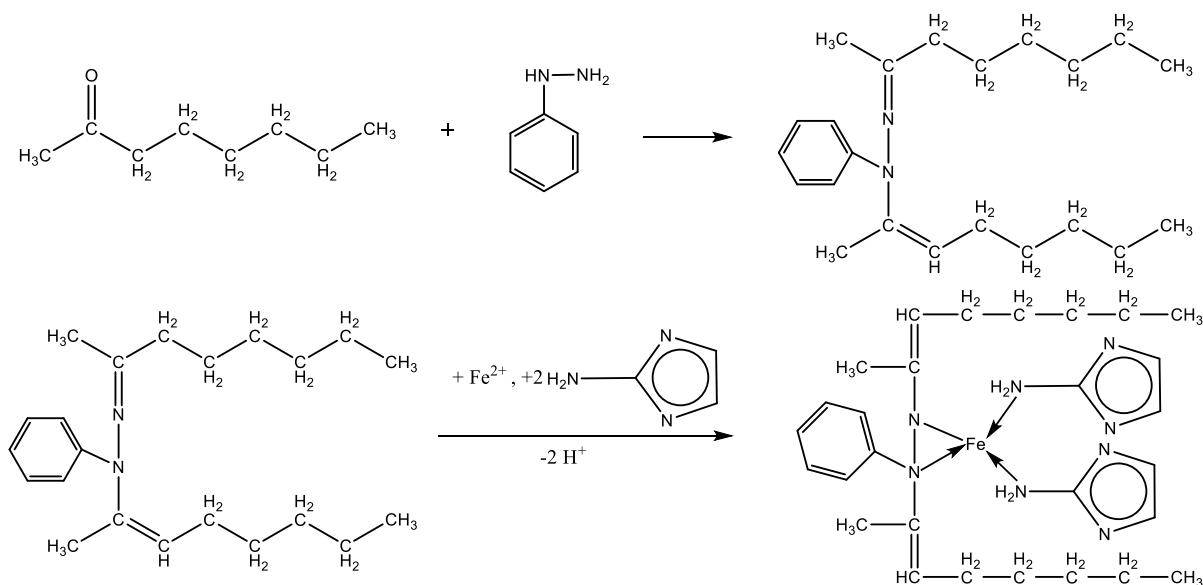


2. 2. [Fe(2-oktanon)₂(Ph-hidrazon)(2-amino-pirimidin)₂] szintézise

Először elkészítettük a 2-oktanon-hidrazon oldatot, 1,5 mL ($n=0,015$ mol) Ph-hidrazin és 4,7 mL ($n=0,03$ mol, $m=3,8$ g, $\rho=0,82$ g/cm³) 2-oktanon elegyítésével, amit felpótlunk 15 mL végtérfogatra metanollal.

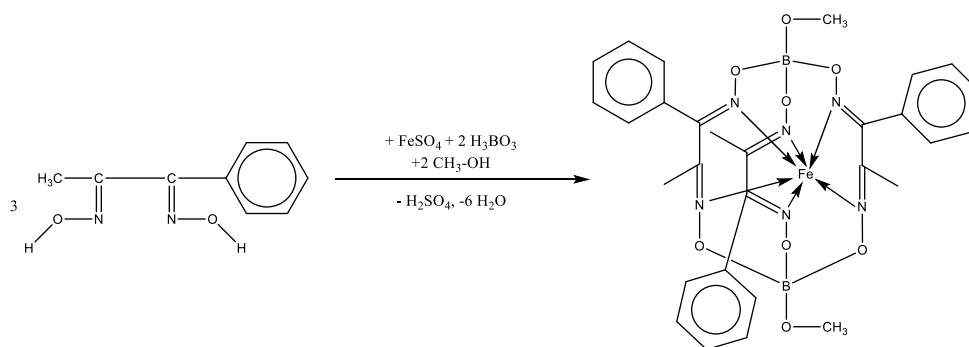
A folytatásban 0,42 g FeSO₄·7H₂O-t összekevertünk 0,3 g C-vitaminnal és feloldottuk 10 mL vízben, CO₂ szférában. Az elegyhez, az előzőleg előállított 2-oktanon-Ph-hidrazonból 0,0015 molnyit, illetve 5 mL etanolt adagoltunk. Ezek után elkészítettük a 0,29 g (0,003 mol) 2-amino-pirimidint 5 mL metanolos oldatát, amit szintén hozzáadunk az oldatunkhoz.

Szűrés után a komplex színe fekete, molekulaképlete C₃₀H₄₅FeN₈, illetve M=578, 58 a.t.e (g/mol).



2.3. [Fe(Ph-Me-Diox)₃(BOMe)₂] szintézise

0,7 g (0,0025 mol) FeSO₄·7H₂O-t összekevertünk 0,5 g C-vitaminnal, majd feloldottuk 10 mL metanolban. Ezzel párhuzamosan elkészítettük 1,33 g (0,0075 mol) fenil-metil-dioxim 30 mL metanolos oldatát, illetve 0,46 g (0,0075 mol) bórsav 15 mL metanolos oldatát. Összekeverve az oldatokat, az elegyet vízfürdőre tettük, inert szférában, körülbelül 15-20 percig. Az idő lejártá után hozzáadagoltunk 1,43 g (0,00375 mol) boraxot, melyet előzőleg feloldottunk 15 mL metanolban. Az így kapott oldatot inert atmoszférán refluxáltattuk, majd szűrtük.



3. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

A szintetizált komplexek molekulatömege és mikroszkópos jellemzése az 1. táblázatban van összefoglalva.

1. táblázat: A szintetizált komplexek molekulatömege és mikroszkópos jellemzése

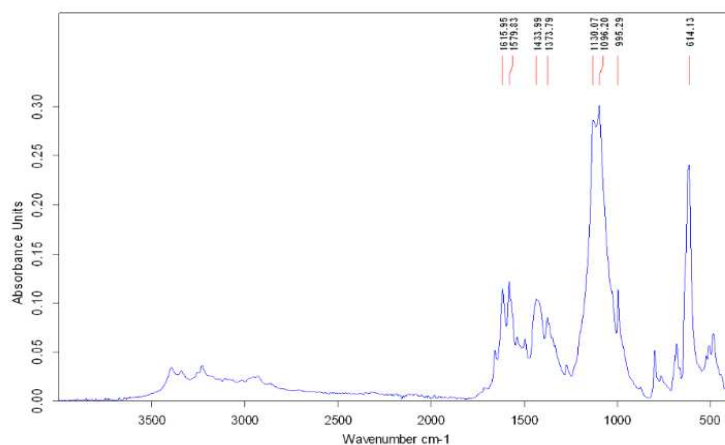
Szám	Vegyület neve	Molekulatömege (g/mol)	Mikroszkópos jellemzése
1.	[Fe(2-oktanon) ₂ (hidrazon) (1-H-1,2,4-triazol-amin) ₂]	474,43	barna, háromszög alapú hasábok
2.	[Fe(2-oktanon) ₂ (Ph-hidrazon) (2-amino-pirimidin) ₂]	573,58	vöröses-barna, háromszög alapú hasábok
3.	[Fe(Ph-Me-Diox) ₃ (BOMe) ₂]	668,05	sötét bordó, háromszög alapú hasábok

3. 1. Infravörös-spektroszkópiai vizsgálatok

Az infravörös spektrumokat Bruker Alpha FTIR és PIKE-GladiATR spektrométerekkel mértük, szobahőmérsékleten (kb. 22°C-on), közepes- (4000-600 cm⁻¹) és távoli hullámszámtartományban (600-100 cm⁻¹). A mintákat elporítva, szilárd halmazállapotban mértük mind a két hullámszámtartomány esetében [6]. Az eredményeket az 2. táblázat tartalmazza, illetve az 1. ábrán megtekinthető a [Fe(Ph-Me-Diox)₃(BOMe)₂] spektruma is.

2. táblázat: Az infravörös-spektroszkópiai vizsgálatok eredménye

[Fe(2-oktanon) ₂ (hidrazon) (1-H-1,2,4-triazol-amin) ₂]		[Fe(2-oktanon) ₂ (Ph-hidrazon) (2-amino-pirimidin) ₂]		[Fe(Ph-Me-Diox) ₃ (BOMe) ₂]	
Rezgés	Hullámszám (cm ⁻¹)	Rezgés	Hullámszám (cm ⁻¹)	Rezgés	Hullámszám (cm ⁻¹)
ν_{N-H}	3325	ν_{N-H}	3303	$\nu_{C=C}$	1615
ν_{C-H}	3153	$\nu_{C=N}$	1619	$\nu_{C=N}$	1579
$\nu_{C=N}$	1642	δ_{CH_2}	1356	δ_{CH_2}	1433
δ_{CH_3}	1116	δ_{CH_3}	1219	δ_{CH_3}	1373
γ_{C-H}	1048	γ_{C-N}	1113	ν_{B-O}	1096
ν_{Fe-N}	559	γ_{C-H}	811	γ_{C-H}	995
ν_{Fe-N}	469	ν_{Fe-N}	484	ν_{Fe-N}	481

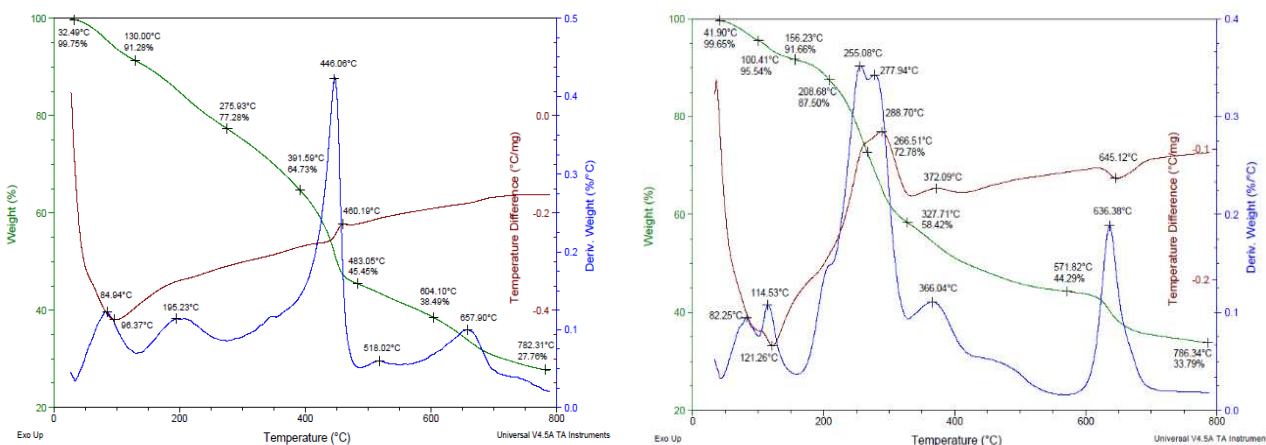


1. ábra: A $[Fe(Ph-Me-Diox)_3(BOMe)_2]$ komplex spektruma

Az infravörös spektroszkópia adataiból megemlítendőek a $\nu_{C=N}$ vegyértékrezgések, melyek a glioximokkal és aminokkal képzett komplexek esetében jelennek meg, éles csúcsokkal. A bórsavas vegyületek esetében jellemző a ν_{B-O} vegyértékrezgés, mely intenzív csúcs formájában mutatkozik, illetve megemlítendőek még a Fe-N kötés jelenlétére utaló deformációs vegyértékrezgések is.

3. 2. Termoanalitikai mérések (TG-DTG-DTA)

Ezeket a méréseket N_2 atmoszférában végeztük, $10^\circ C/min$ fűtési sebességgel. A minták tömege változó, 10-22 mg közötti értékek. A mérések során körvonalazódik a Fe-komplexek bomlási mechanizmusa, valamint stabilitása. Az 2. ábra a $[Fe(2-oktanon)_2(hidrazon)(1-H-1,2,4-triazol-amin)_2]$ és a $[Fe(Ph-Me-Diox)_3(BOMe)_2]$ komplexek termikus bomlását ábrázolja.



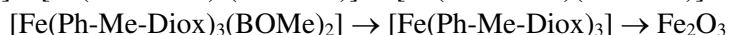
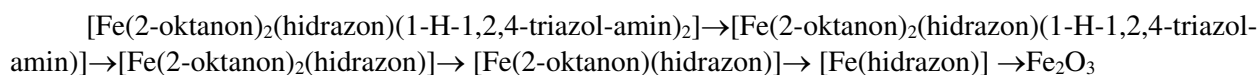
2. ábra

A $[Fe(2-oktanon)_2(hidrazon)(1-H-1,2,4-triazol-amin)_2]$ és a $[Fe(Ph-Me-Diox)_3(BOMe)_2]$ komplexek termikus bomlása

Az ábra alapján állíthatjuk, hogy a $[Fe(2-oktanon)_2(hidrazon)(1-H-1,2,4-triazol-amin)_2]$ komplex $32^\circ C$ -ig stabil, hiszen csak a kristályvizét veszíti el. Ezt követően szemmel látható az aminok ($64,73\%$ -ig) majd a 2-oktanonos rész távozása ($38,49\%$ -ig). Megfigyelhető az is, hogy az aminok bomlása egy endoterm folyamat, megjelenik egy endoterm csúcs is $96,37^\circ C$ -on.

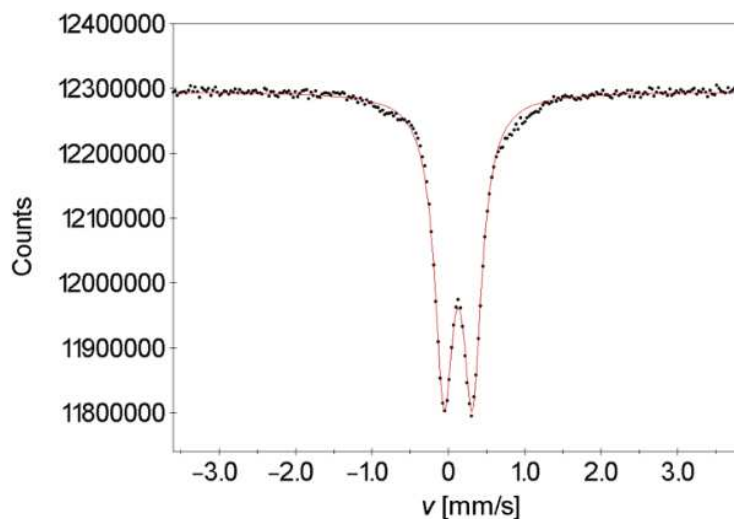
A bórsavas komplexek esetén először a metoxi csoportok ($91,66\%$ -ig), majd fokozatosan a bórsavas részek ($87,5\%$) fognak távozni, amit legvégül követnek a dioxim csoportok ($33,79\%$) is. A mérések végén mindig Fe_2O_3 marad vissza.

A következő bomlási mechanizmusok állíthatók fel:



3. 3. Mössbauer-spektroszkópiai mérések

A Mössbauer-méréseket Wissel-típusú Mössbauer-spektrofotométerrel végeztük, állandó gyorsulású üzemmódban és szobahőmérsékleten (kb. 22°C-on). Példaként a $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOEt})_2]$, egy rokon vegyület, spektrumát mutatom be, mely a 3. ábrán látható. A hasonló szerkezetű komplexben, a szimulációs számítások alapján, megállapítható a kisszínű Fe^{II} jelenléte.

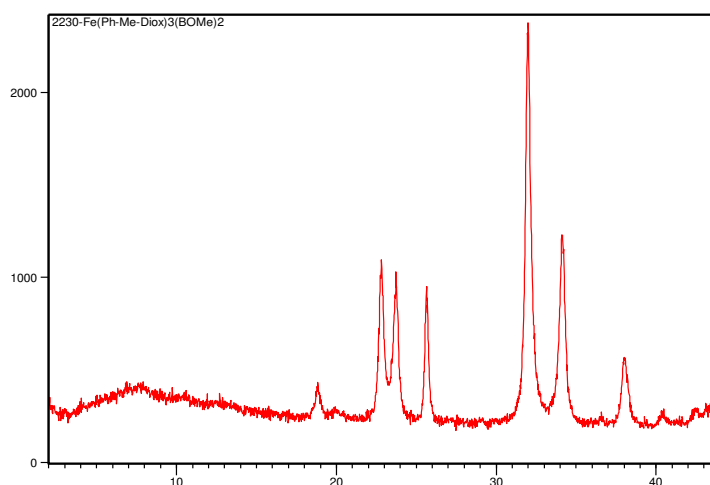


3. ábra

A $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOEt})_2]$ komplex Mössbauer spektruma

3. 4. Porróntgen-diffrakciós mérések (XRD)

A diffrakciós méréseket PANalytical X'Pert Pro röntgendiffraktométerrel végeztük, X'Celeration detektorral, réz elektróddal és nikkel hálóval. Segítségével vizsgálhatóvá válik a komplexek kristályossága. A 4. ábrán a $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOMe})_2]$ komplex spektruma látható.



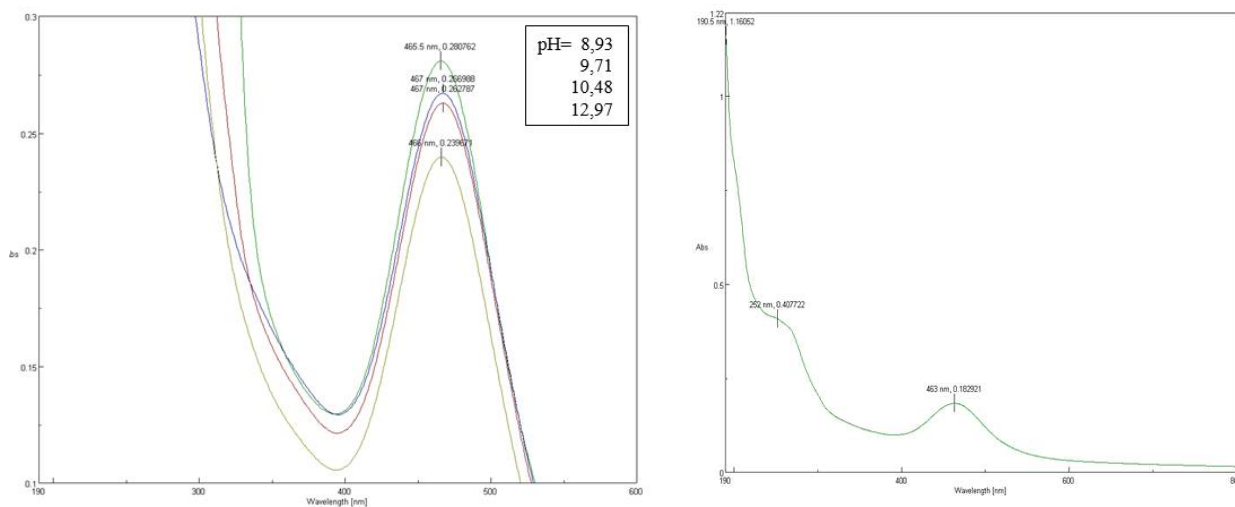
4. ábra

A $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOMe})_2]$ komplex porróntgen-diffrakciós spektruma

3. 5. UV-VIS spektroszkópiás mérések

A mérések során meghatározzuk a $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOMe})_2]$ komplex savassági állandóját, $K_a = 4,23 \cdot 10^{-11}$, a következő képlet segítségével: $\text{pK}_a = \text{pH} + \lg \frac{A - A_{\text{max}}}{A_{\text{min}} - A}$, $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$, ahol az A - bizonyos pH

értékre az abszorbancia. A vizsgált komplex spektrumai az 5. ábrán láthatóak, a bal oldali ábrán a pH függvényében Sørensen-pufferben lévő oldata, míg a jobb oldali ábrán a tiszta komplex $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L töménységű oldata tekinthető meg.



5. ábra
A $[Fe(Ph-Me-Diox)_3(BOMe)_2]$ komplex UV-spektrumai

4. Következtetés

A felsorolt műszeres módszerek segítségével sikerült igazolni az előállított vegyületek szerkezetét infra- valamint Mössbauer-spektroszkópiai módszerek segítségével, illetve meghatározni ezek különböző fizikai-kémiai sajátosságait a porröntgen diffrakció, termoanalitikai és UV-VIS spektroszkópia módszereknek köszönhetően.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm az ELTE Márton Áron Szakkollégiumának, hogy a „Hunyadi János” kéthetes részképzős ösztöndíj segítségével, lehetővé tette a dolgozatom létrejöttét.

Irodalmi hivatkozások

- [1] Élet és tudomány, *Tudományos Ismeretterjesztő Társulat*, 101-103, **1948**.
- [2] Kubicova L., Bachmann G., Weckwerth W., Chobot V., *Catechin-Mass-Spectrometry-Based Exploration Coordination Complex Formation with Fe^{II} and Fe^{III}* , **2022**.
- [3] Sri A. S., Aswathi T., Neeraja R., Bhuvanesh R., Aravind K. R., *Journal of Drug Science and Technology, Iron oxide nanoparticles for theranostic applications*, Vol. 70, **2022**.
- [4] Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology, Boric Acid Esters*, 04. 12. **2000**.
- [5] Motaleb M.A., Selim A. A., *Dioximes: Synthesis and Biomedical Applications*, *Bioorganic Chemistry*, **2018**
- [6] ifj. Várhelyi Cs., Kacsó F., *Szerves kémiai laboratóriumi gyakorlatok, I. kötet*, Ábel kiadó, **2012**.

Co(III)-komplexek előállítása α -dioximokkal és azidokkal, valamint fizikai-kémiai és biológiai tulajdonságainak vizsgálata

The synthesis of Co(III) complexes with α -dioximes and azides. The study of physical-chemical and biological properties

GERE Ákos

gereakos123@gmail.com

Babeş-Bolyai Tudomány Egyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar

Vezető tanára: ifj. Várhelyi Csaba

Kivonat

Ebben a kutatásban aszimmetrikus kobalt(III)-komplexek előállításával foglalkoztunk, kiindulva metil-butildioximból ($Me-Bu-DioxH_2$) és $Co(OAc)_2$ -ből. Aszimmetrikusságát a dioximos komplex síkjából kiálló azid (N_3) és egy másik megfelelő ligandum (4-amino-piridin, 1,2,4-triazol-amin, 2-amino-5-pikolin, n-dibutil-amin, 2-amino-piridin, imidazol) adja meg. A kutatásunkban az előállított komplexek jellemzésére spektroszkópai (FT-IR, UV-Vis), tömegspektrometriai, termoanalitikai (TG-DTG-DTA) és por-röntgen diffrakciós (XDR) módszereket alkalmaztunk. Biológiai aktivitásukat illetően, az antibakteriális hatásukat vizsgáltuk Gram-pozitív és Gram-negatív baktérium-törzsekre.

Kulcsszavak: Co-komplex, dioxim, amin

1. Bevezető

A fém-tartalmú vegyületek gyógyászati felhasználása a 16. századra nyúlik vissza, ezen vegyületeket rákellenes használatáról számoltak be. A legtöbb biológiai eredetű molekula (fehérjék, DNS) elektronban gazdag molekulák, ennek következtében az elektronhiányos fémionok kölcsönhatásba lépnek és kötéseket alakítanak ki számos fontos biológiai molekulával [1].

A B₁₂ Vitamin felfedezése és izolálása óta a kobalt(III)-komplexek nagy figyelmet kapnak. Ezek a komplexek diamágneses és stabil természete lehetővé teszi, hogy metalloenzimek modelljeiként szolgáljanak. A kobalt komplexeket gyógyászatban felhasználták már enzim inhibitoroknál, DNS hasító ágensekként, daganat-ellenes gyógyszerekben [2].

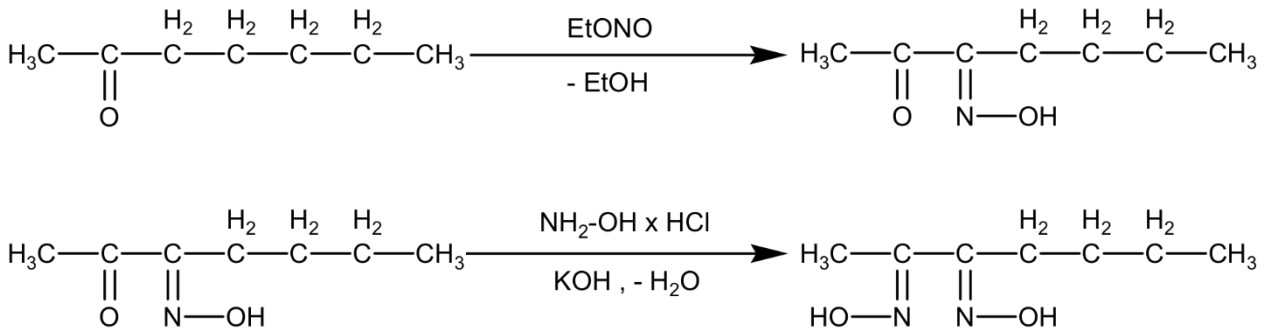
A kobalt(III)-komplexek koordinációs száma változatlanul mindig hat. A donatoratomok, amelyek a komplexképződésben részt vesznek (a komplexképződési hajlamok csökkenési sorrendjében) a nitrogén, a cianidokban levő szén, az oxigén, a kén és a halogének. Ebből az okból kifolyólag a kobalt komplexálásakor a leggyakoribbak a nitrogén-tartalmú ligandumok [3].

α -Dioximmal képezett kobalt(III)-komplexek oktaédes szerkezetet adnak. Az oxim-csoportok által létrehozott hidrogén-híd kötések stabilizálják a kobalt-oxim szerkezetet. A dioxim-csoportot tartalmazó vegyületek szerkezete befolyásolja a komplex szerkezetét, szimmetrikus vegyületeknél nagyobb a stabilitás. Az aszimmetrikus szerkezetnél kisebb a stabilitás, emiatt könnyebben vesznek részt hidrolízisben [4].

Néhány kobalt-dioxim vegyület antibakteriális hatást mutat. Dioximos kobalt-komplexeket az analitikai kémia területén is felhasználnak, valamint katalizátorként is alkalmazzák a víz bontási reakciójában [5].

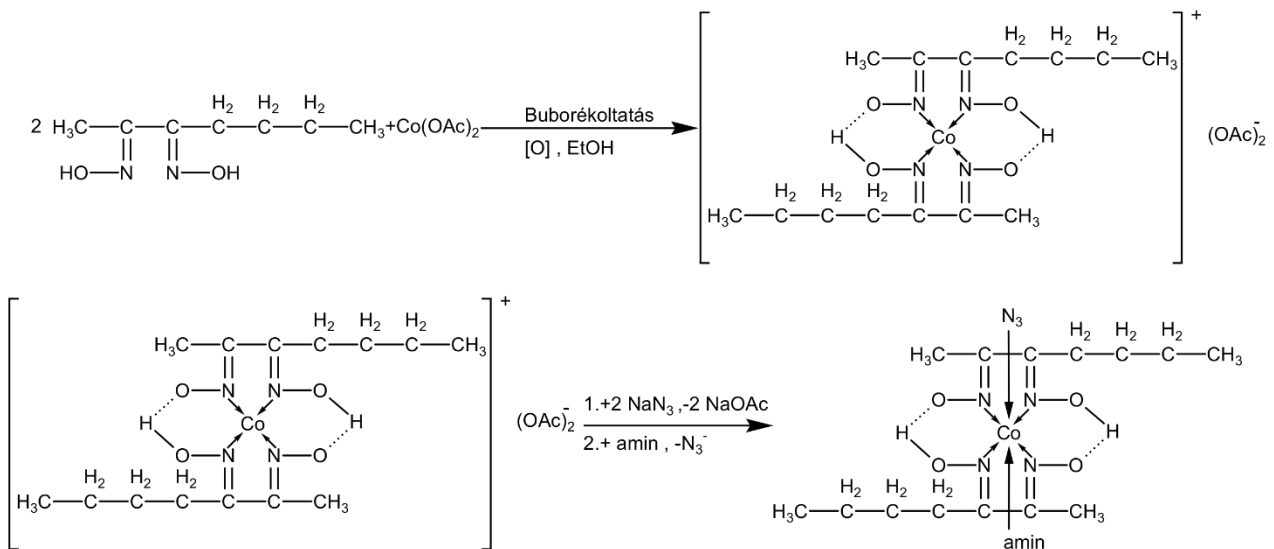
2. GYAKORLATI RÉSZ

A komplexek előállítását a metil-butildioxim előállításával kezdtük, metil-pentil-ke-ton-ból. Első lépésben 1 mól metil-pentil-ke-ton izonitrozálását végeztük el EtONO buborékolatással. A kapott 2-on-3-heptil-oxim-ból előállítjuk a metil-butildioximot, 0,3 mól hidroxilaminnal történő reakció során:



1. ábra
Metil-butyl-dioxim előállítási reakciója

A [Co(Me-Bu-DioxH)₂(N₃)(amin)] komplexek előállítását a következőképpen végeztük: 0,01 mól metil-butyl-dioxim-ot feloldottunk 40 ml etanolban, majd 0,005 mól Co(OAc)₂ 10 ml vízzel képzett oldatával kevertük. A Co(II)-ből Co(III)-ba való oxidálás érdekében a keveréket 1 órán keresztül levegővel buborékolattuk, majd hozzáadtuk a 0,005 mól NaN₃ 10 ml vízzel képzett oldatát. A buborékolatást folytattuk még 15 percig. Következő lépésben a reakcióelegyet ketté osztottuk és hozzáadtuk a használni kívánt amin oldatokat (0,0025 mól 4-amino-piridin, 0,0025 mól 2-amino-pirimidin, 0,0025 mól imidazol 5 ml etanollal képzett oldatát vagy a 0,0025 mól 1,2,4-triazol-amin, 0,0025 mól 2-amino-5-pikolin, 0,0025 mól n-dibutilamin 10 ml etanollal képzett oldatát). A kapott reakcióelegyet 2–3 órán át vízfürdőn melegítettük. Az elegy lehülése után, a kicsapódott komplex kristályokat vákumszűrőn leszűrtük, metanol-víz (1:1) elegyével mostuk, és levegőn szárítottuk.



2. ábra
Komplex előállítási reakciója

Az előállított komplexeket, molekulatömegét és mikroszkópos vizsgálatának eredményét az 1-es táblázat tartalmazza.

1. Táblázat. Az előállított Co-komplexek mikroszkópos jellemzése, számított molekulatömege és hozama

Sor-szám	Vegyület	Mól t.	Hozam (%)	Szín, mikroszkópos jellemzés
1.	[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(4-amino-piridin)]	509,41	44,48	Sötét-barna, háromszög alapú hasábok
2.	[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(1,2,4-triazolamin)]	499,41	30,99	Barna, apró háromszög alapú hasábok
3.	[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(2-amino-5-pikolin)]	523,48	21,2	Metálos fekete, háromszög alapú hasábok
4.	[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(n-dibutylamin)]	544,58	3,97	Sötét-barna, háromszög alapú hasábok
5.	[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(2-amino-pirimidin)]	510,44	42,79	Metálos fekete, háromszög alapú hasábok
6.	[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(imidazol)]	483,41	13,15	Barna, háromszög alapú hasábok

3. MÉRÉSEK ÉS EREDMÉNYEK

3.1. Infravörös spektroszkópai vizsgálatok

Az infravörös spektrumokat Bruker Alpha FTIR spektrométerrel (Platinum single reflection diamond ATR) vettük fel, 4000–400 cm⁻¹ hullámszám tartományban szobahőmérsékleten. A mintákat elporítva, szilárd halmazállapotban mértük. A kapott spektrumokból bizonyosságot kaptunk afelől, hogy mindegyik komplexet sikeresen állítottunk elő. Megfigyelhető, hogy az oximokra jellemző sávok mindegyik vegyületben jól olvashatóak: a C=N kötés rezgése 1550 cm⁻¹ környékén, a N-O rezgése 1200 cm⁻¹ környékén. A komplexek kialakulására a Co-N kötés rezgése ad bizonyítékot, 410 cm⁻¹ környékén ad jelet. A fontosabb csoportrezgések a 2. táblázatban megtalálhatóak.

2. Táblázat. Infravörös spektroszkópai adatok

Sor sz.	ν_{O-H}	ν_{N-H}	ν_{C-H}	ν_{N_3}	$\nu_{C=N}$	ν_{N-O}	ν_{N-OH}	τ_{O-H}	ν_{Co-N}
1.	3326k	3203k	2927e	2017e	1559ne	1219ne	1022e	970e	408k
2.	3384gy	3320gy	2926k	2016e	1552ne	1227ne	1038e	979e	419e
3.	3341gy	3223gy	2927k	2009ne	1559e	1191e	1033k	972k	419k
4.	3361gy	3285gy	2956e	2013ne	1557e	1190ne	1033e	973e	418k
5.	3492gy	3319gy	2926k	2009ne	1557ne	1187ne	1032e	971e	409k
6.	-	3128gy	2928k	2018ne	1559e	1231ne	1035e	974k	409k

(rövidítések: gy = gyenge , k = közepes , e = erős , ne = nagyon erős)

3.2. Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatok

A Co-komplexek elektronspektrumát a Jasco V-670 Spektrofotométerrel vettük fel. A mintákat 10%-os etanol oldatban 10^{-4} mol/l koncentrációban vetettük alá mérésnek. Itt az oxim tartalmú ligandumok abszorpciós sávjait határoztuk meg. Az eredményeket a 3. táblázatban tüntettük fel.

3. Táblázat. UV abszorpciós sávok hullámhosszai.

Vegyület	Hullámhossz (nm)
[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(4-amino-piridin)]	206 nm; 263 nm
[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(1,2,4-triazol-amin)]	208 nm; 256 nm; 308,5 nm

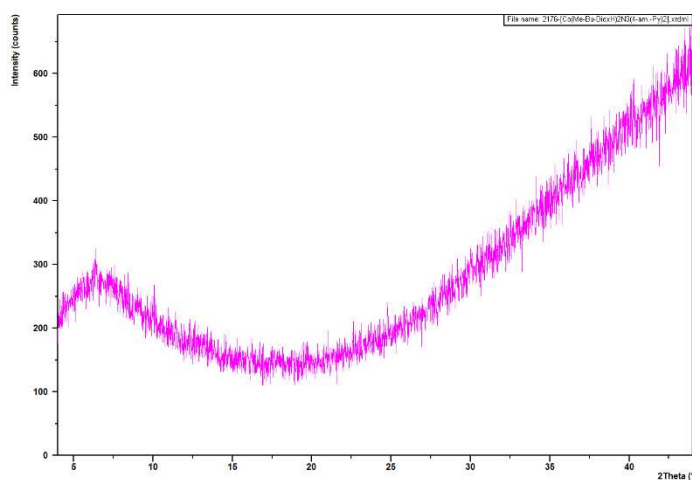
A savassági állandók (K_a) meghatározásához a fenti 10^{-4} mol/l törzsoldatból előállított különböző pH-val rendelkező mintákra felvesszük a spektrumot. A pH értékek beállítása Sørensen-féle kiegyenlítő (puffer) oldatok segítségével történt, 7 ml törzsoldathoz 2,5 ml puffert adtunk, és 25 ml-ig hígítjuk desztillált vízzel. A savassági állandók értékei a 4. táblázatban megtalálhatóak.

4. Táblázat. Savassági állandók.

Vegyület	Hullámhossz	pH	Savassági állandó (K_a)
[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(4-amino-piridin)]	260 nm	10,48	$1,942 \cdot 10^{-11}$
[Co(Me-Bu-DioxH) ₂ (N ₃)(1,2,4-triazol-amin)]	257 nm	10,48	$3,555 \cdot 10^{-11}$
	309,5 nm	10,48	$3,042 \cdot 10^{-11}$

3.3. Por-Röntgen diffrakciós vizsgálatok

A Co-komplexek kristályszerkezetét Por-Röntgen diffrakciós mérésekkel vizsgáltuk. A méréseket a PANalytical X'pert Pro MPD X-ray típusú diffraktométerrel és egy X'Celerator típusú detektorral végeztük el. A lemért anyagokról megállapítottuk, hogy amorf anyagok.



3. ábra

1. számú komplex Por-Röntgen diffrakciós spektruma

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A munkánk során sikeresen előállítottunk hat különböző Co-dioxim-típusú komplexeket. Szerkezeti vizsgálatok során a komplexek szerkezetéről kaptunk pontos eredményeket, valamint egyes komplexek savasági állandójáról is megbizonyosodtunk. A komplexeket a továbbiakban további szerkezeti vizsgálatoknak vesszük alá és biológiai hatásait fogjuk vizsgálni.

IRODALOM

- [1] R. Huang, A. Wallqvist, D. G. Covell, Anticancer metal compounds in NCI's tumor-screening database: putative mode of action, *Biochemical Pharmacology*, 2005, (69), 1009 – 1039
- [2] Chao H., Ji L.-N., *²⁷Co Cobalt Complexes As Potential Pharmaceutical Agents, Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine*, 2005
- [3] E. Williams, *Cobalt*, 2005
- [4] I. M. Szilágyi, A. Deák, Cs. Várhelyi Jr., J. Madarász, Gy. Pokol, Á. Gömör, Cs. Várhelyi, Structural and thermal study of asymmetric a-dioxime complexes of Co(III) with Cl and methyl-pyridines, *Polyhedron*, 2010, (29), 2185 – 2189
- [5] A.K. Renfrew, E.S. O'Neill, T.W. Hambley, E.J. New, Harnessing the properties of cobalt coordination complexes for biological application, *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, (375), 221-233

Húskészítmények nitrit tartalmának vizsgálata spektrofotometriás módszerrel

Determination of the nitrite content of meat products with spectrophotometric method

BÍRÓ Richárd-Sándor

richard.biro@stud.ubbcluj.ro

Bábes-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar

Vezető tanára: MUNTEAN Norbert

Kivonat

Kutatásunk során 25 különböző típusú húskészítmény nitrit tartalmát határoztuk meg spektrofotometriás eljárás segítségével. A nitritet vizes extrakcióval kivontuk a termékből majd derivatizálás után azo festékként határoztuk meg. A kapott értékeket összehasonlítottuk az az Európai Unió törvény által meghatározott határértékkel.

Kulcsszavak: nitrit, húskészítmény, Griess reagens

1. BEVEZETŐ

Az állati hús, illetve az abból készült hústermékek fontos tápláléka az emberiségnek, magas kalória és protein tartalmának köszönhetően. Eltérően a növényi eredetű proteinnel az állati hús tartalmazza mind a kilenc esszenciális aminosavat amelynek bevitel nélkülözhetetlen az egészséges élethez [1].

Annak érdekében, hogy a hústermékek minél tovább megőrizze minőségüket az előkészítésük során különböző adalékanyagokat adnak hozzájuk. Ezek közül a nitritnek kiemelkedő szerepe van, egyrészt képesek meggátolni Clostridium botulinum nevű baktérium elszaporodását, amely a halálos botulizmus kor terjesztője. Másrészt megakadályozza a hús barnára színeződését, egy természetes pirosas színt kölcsönözve annak. Ezt azáltal éri el, hogy reagál a mioglobinal nitrozomiglobin keletkezése közben, amennyibe ez nem történik meg a húsban lévő mioglobin barna színű methemoglobinná alakul át ezáltal jelentősen csökkentve a termék természetesnek tűnő kinézetét. Érdekes megjegyezni, hogy az utóbbi, kevésbé fontos hatás elérésére akár 10x nagyobb nitrit mennyiség szükséges, mint a baktériumölő hatáshoz [2][3].

A szervezetbe bejutott nitrit a gyomorba, illetve a vékonybélbe szívódik fel, majd a vörösvérsejtekhez kötődve eloszlik a testben. A nitrit felezési ideje körülbelül 1h, a metabolikus termékeinek viszont akár 8 óra is lehet, viszont nem halmozódik fel a szervezetben.

A gyomorban képes reagálni szekunder aminokkal ami során nitrózaminok keletkeznek. Habár nincs konkrét bizonyíték, de feltehetőleg ezen metabolikus termékeknek rákkeltő hatása van [4][5][6].

Emellett a nitritnek értágító hatása is van, ezáltal a csökkentheti a vérnyomást. Egy egészséges ember számára a WHO szerint megengedett nitrit bevitel 0,07 mg/kg-test/nap. Egy 80 kilós ember esetén ez 5.6 mg/nap nitritet jelent. Az EU elfogadott szabályzás alapján a hústermékek maximálisan 175mg/kg nitritet tartalmazhatnak [7].

A cikkünkben különböző fajtájú hústermékek nitrit tartalmát határoztuk meg spektrofotometriás módszer alkalmazásával.

2. MUNKAMENET

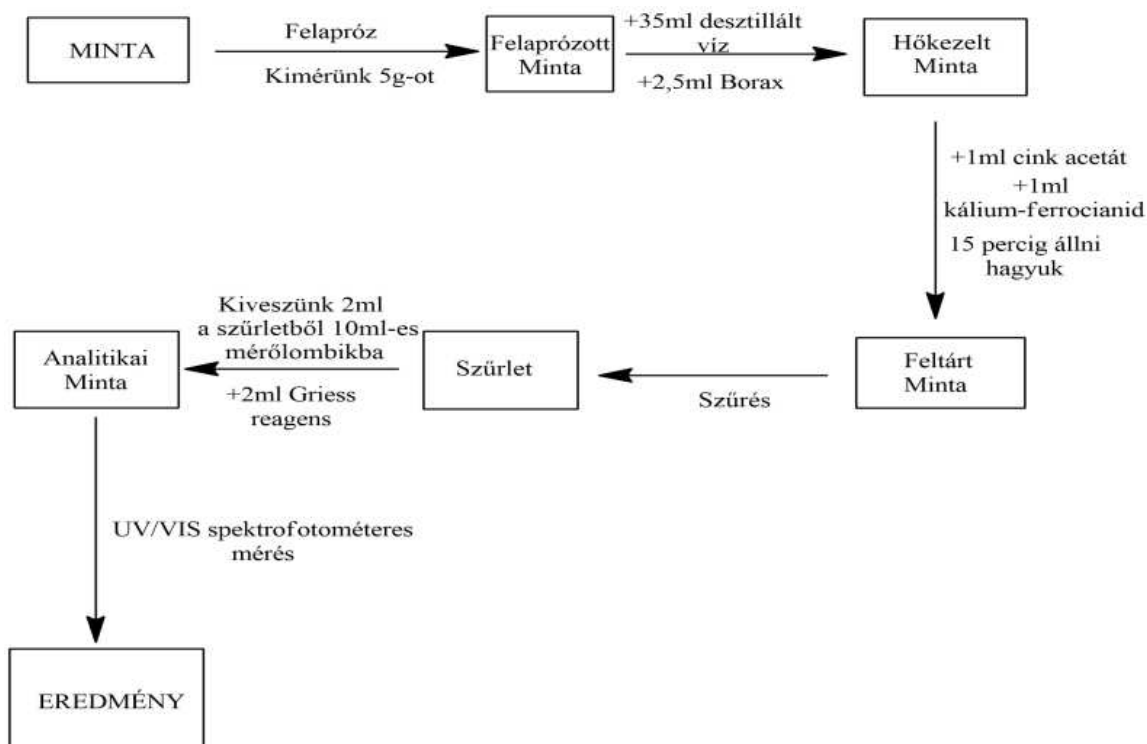
2.1. Felhasznált vegyszerek és műszerek

A mérésein során analitikai tisztaságú reagenseket illetve kétszer desztillált vizet használtunk, NaNO_2 , K_4FeCN_6 , NaCl borax, cinkacetát, szulfanilsavat és naftilamin a Merck cégtől vásároltuk, a standardokat illetve a deriváláshoz használt Griess reagenst minden egyes mérés sorozat előtt frissen készítettük. A mintákat helyi üzletekből vásároltuk, és még aznap feltártuk és mértük a nitrit tartalmukat.

A NO₂- koncentrációjának meghatározása spektrofotometriásan történt, egy T70+ UV/VIS (PG Instruments Ltd) spektrométer segítségével. A méréseket minden esetben az előzőleg meghatározott optimális kísérleti körülmények között végeztük. A feltárt húsminták nitrit tartalmát SR EN 12014-3: 2005 szabványosított módszer segítségével határoztuk meg. Ez mind a minta feltárását mind a használt analitikai eljárást leírja [9].

2.2. A minták feltárása

A húskészítményekből lemértünk 5 grammot majd ezt egy 150 ml-es Berzelius pohárba vittük át, amihez 35ml desztillált vizet és 2.5ml telített borax oldatot adagoltunk. Ezután 90°C-kon 15 percig főztük. Kihülés után 100 ml lombikba vittük át a kapott elegyet ehhez adtunk 1 ml cink-acetátot és ugyanennyi kálium-ferrocianidot. Ezt 10 percig állni hagyjuk, majd vízzel feltöltjük jelig majd nagy porozitású szűrőpapíron szűrjük. Az így kapott mintából kivettünk 2 ml-t és egy 10 ml lombikba pipettáztuk, majd hozzáadtuk a Griess reagenst és feltöltöttük jelig. A minta feltárás és a derivatizálás lépéseit az 1. ábra mutatja be [10].



1. ábra
Nitrit meghatározás menete

2.3. Standard oldatok elkészítése

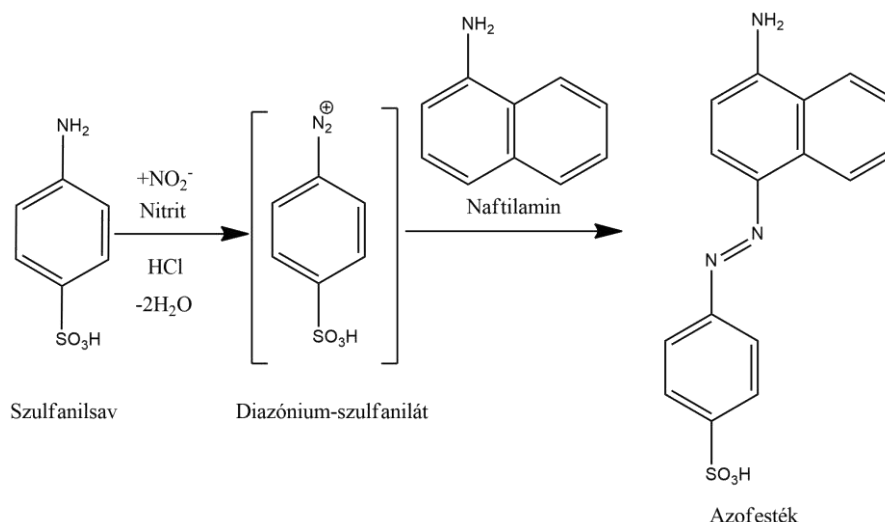
A nitrit standard oldatokat NaNO₂-ből állítottuk elő, először egy 100 ppm-es oldatot majd egy 10 ppm-es készítettünk. Mivel az így elkészített standard nem stabil hosszútávon ezért minden egyes mérésorozat előtt frissen készítettük el a törzsoldatot. A 10 ppm-es oldatból sorozatos hígítással állítottuk elő a kalibrálás szükséges oldatokat, úgyhogy egy 10 ml lombikba kimértünk a megfelelő mennyiségű standardot majd ehhez 2 ml Griess reagenst és jelig töltöttük. A kalibrálást 0.03125-0.5 ppm tartományba végeztük. A kapott kalibrálási görbe korrelációs együtthatója minden egyes esetben 0.995-nél nagyobb értéket vettek fel. A kalibrációs görbe szórásából számolt kimutatási határ az analitikai mintában 0.009 ppm volt, ami átszámolva azt jelenti hogy legkisebb nitrit koncentráció amit a hústerméből ki tudunk mutatni 1.08mg/kg

2.4. Derivatizálás

A nitrit tartalmat előzetes derivatizálás után lehet mérni. A módszer egy nitrogén-specifikus diazotálási reakción alapul, savas közegben, majd egy kapcsolási reakción, amely egy lila azofestéket eredményez, amelyet molekuláris abszorpciós spektrofotometriával határoznak meg. A módszer tehát a nitrit azon tulajdonságán alapul, hogy savas közegben gyorsan és szelektíven reagál aromás aminok származékaival (szulfanilsav),

diazóniumsót képezve (diazotizálási reakció), amely a primer aminnal való kapcsolási reakcióval aromás naftilamin) azofestéket képez, amelyet spektrofotometriásan határozunk meg. A meghatározáshoz a szulfanilsav és a naftilamin oldatának egyenlő térfogatú összekeverésével kapott Griess-reagenst használjuk.

A lejátszódó kémia folyamat a 2. ábrán van bemutatva [8].



2. ábra

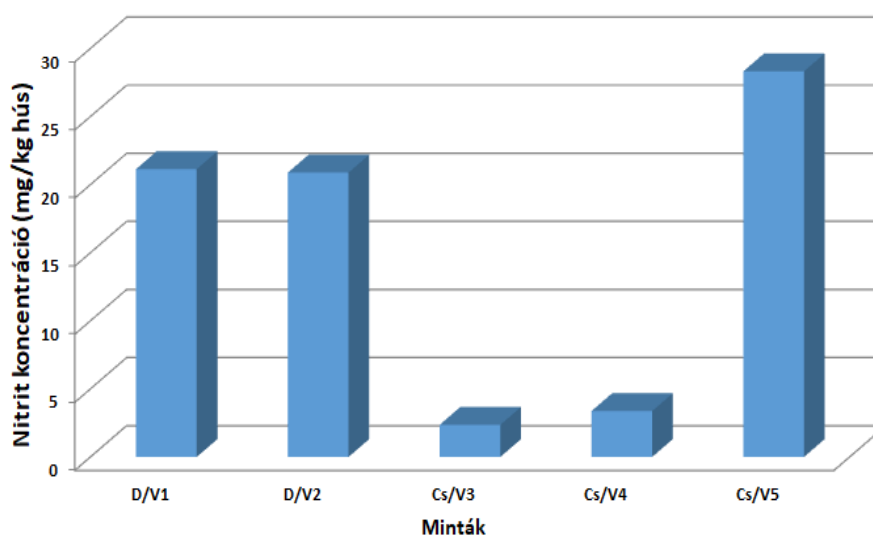
A nitrit Griess-reagenssel történő meghatározásának alapjául szolgáló kémiai folyamatok

3. EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

A méréseink során négy féle húskészítményt virslit, párizsit, szalámit és préselt sonkát vizsgáltunk, amelyek vagy disznó, vagy csirke húsból készültek. Az analitikai minta mérése során kapott nitrit tartalmat átszámoltuk mg/kg egységbe annak érdekében, hogy megállapítsuk, hogy egy kilogramm termék hány milligramm nitritet tartalmaz. A mintákat a következő képen jelöltük: felhasznált hús kezdőbetűje/ termék típusának kezdőbetűje+minta sorszáma.

3.1. Virsli nitrit tartalma

Öt különböző márkájú virsli fajtát elemeztünk, amelyek közül kettő disznó és három csirkehúsból készült. A kapott eredményeket a 3. ábra mutatja be.



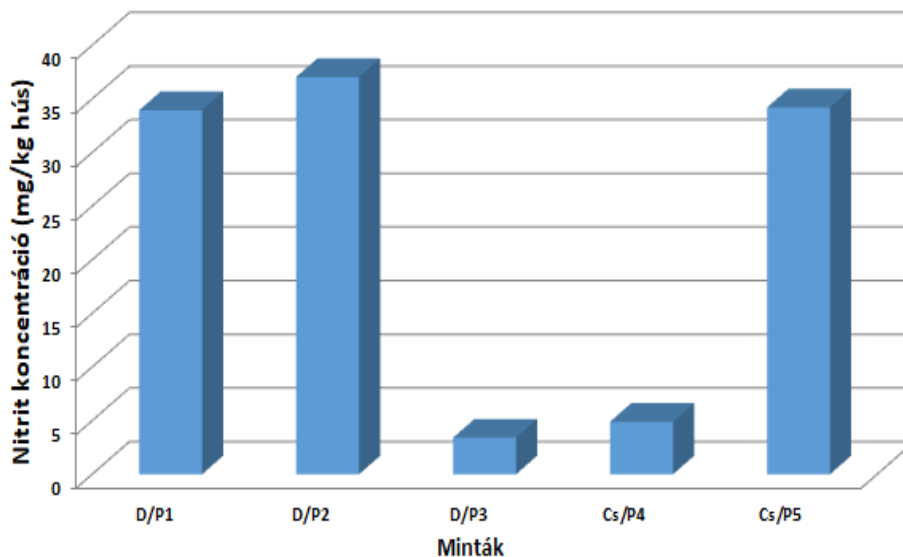
3. ábra

Nitrit koncentráció a virsli mintákban

A vizsgált termékek esetén az átlag nitrit tartalom 15.2 mg/kg a legnagyobb nitrit tartalmat egy csirkehúsból készült virsli esetén mértük (28.3mg/kg) viszont a két legkisebb értéket is ugyanilyen húsból készült virslinél mértük. Érdeemes megjegyezni, hogy a ledrágább minta esetén mértük a legnagyobb nitrit tartalmat. Valószínűleg azért mértünk alacsony nitrit tartalmat (a többi terméktípushoz viszonyítva) mert a virsli tartalmazza a legkevesebb húst, ezt inkább szójafehérjével vagy zsírral helyettesítik.

3.2. Párizsi nitrit tartalma

Öt különböző márkájú párizsi fajtát elemeztünk, amelyek közül három disznó és kettő csirkehúsból készült. A kapott eredményeket a 4. ábra mutatja be.

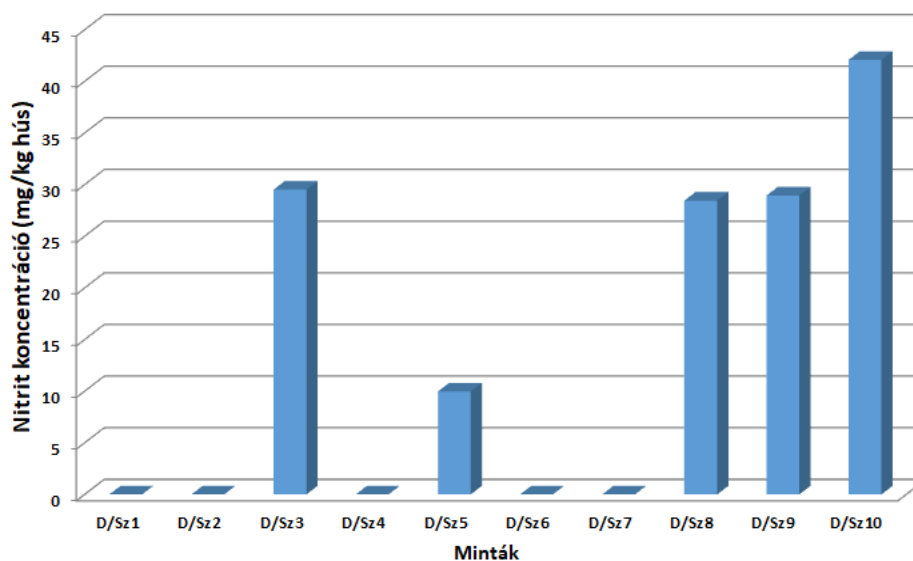


4. ábra
Nitrit koncentráció a párizsi mintákban

Ebben az esetben az átlagos nitrit koncentráció 22.7 mg/kg, két minta esetén alacsony értéket mértünk míg a többi három esetén a nitrit koncentráció nagyobb volt, mint 30mg/kg. Ebben az esetben se volt semmilyen korreláció a termék ára és a nitrit tartalma között.

3.3. Szalámi nitrit tartalma

Összesen 10 szalámi mintát vizsgáltunk, mindegyik disznóhúsból készült. kapott eredményeket a 5. ábra mutatja be.

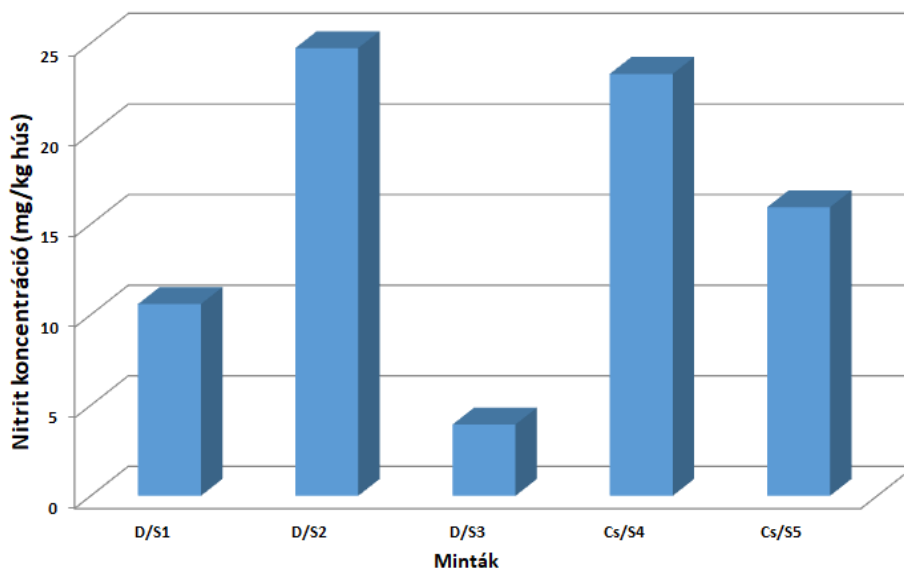


5. ábra
Nitrit koncentráció a szalámi mintákban

A szalámi minták esetén kaptuk a legérdekesebb eredményeket. Öt minta esetén a kimutatási határ alatt volt a nitrit koncentráció valószínű hogy ezen márkák/típusok esetén más tartósítószer alkalmaznak. A másik öt minta esetén az átlag nitrit tartalom 27.8mg/kg volt tehát magasabb mint a párizsi esetén. Itt mértük a legnagyobb nitrit értéket is a 10-es minta esetén ez 42.1 mg/kg volt. Ez az érték közel van a megengedett határértékhez.

3.4. Préselt sonka nitrit tartalma

Öt különböző márkájú sonka fajtát elemeztünk, amelyek közül három disznó és kettő csirkehúsból készült. A kapott eredményeket a 6. ábra mutatja be.



6. ábra

Nitrit koncentráció a sonka mintákban

Az átlag nitrit tartalom 15.7 mg/kg kicsivel nagyobb mint a virsli mintáknál. A sonka esetén a legdrágább (3-as minta) termék tartalmazta a legkevesebb nitritet, de hasonló árujú 5-ös minta esetén viszonylag magas nitrit koncentrációt mértünk.

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A kutatásunk során 25 különböző típusú hústermék nitrit tartalmát határoztuk meg spektrofotometriás eljárás segítségével. Először vizes extrakció segítségével kinyertük a nitritet majd ezt egy azo festék formájába mértük.

Öt minta esetén nem sikerült nitrit koncentrációt meghatározni. A fennmaradó hús esetén a kapott nitrit tartalom átlaga 20.3 mg/kg a legmagasabb mért érték pedig 42.1mg/kg. Minden esetben a mért koncentráció kisebb volt, mint a megengedett határérték. A csirkehúsból készült termék nitrit tartalma alacsonyabb volt (16.1 mg/kg) mint a disznóhúsból terméké (22.7 mg/kg). Nem találtunk korrelációt a hústermék ár és nitrit tartalma között. Azonos típusú terméket vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a nitrit tartalom átlag körüli szórása magas. Valószínűleg a gyártás során felhasznált nitrit mennyisége nem a termék típusától, hanem az adott cég által használt recepttől függ.

Ha eltekintünk azoktól a szalámi mintáktól, amelyekben nem tudtunk nitritet kimutatni akkor megállapítható, hogy ezek tartalmazzák átlagba a legtöbb nitritet. Ezután következik a párizsi majd szinte azonos nitrit tartalommal a sonka és a virsli Elmondható, hogy a vásárolt termékek nagy részében alacsony nitrit tartalmat mértünk, így ezek biztonságosan fogyaszthatók.

5. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

1. Hou Y, Wu G. *Nutritionally Essential Amino Acids*. Adv Nutr. **2018** Nov 01;9(6):849-851.
2. De Vries, J., *Food Safety and Toxicity*, CRC Press, Boca Raton, **1997**
3. Charles, R. L., Rudyk, O., Prysyazhna, O., Kamynina, A., Yang, J., Morisseau, C., Hammock, B. D., Freeman, B. A., Eaton, P, *Protection from hypertension in mice by the Mediterranean diet is mediated by nitro fatty acid inhibition of soluble epoxide hydrolase*, Proceedings of the National Academy of Sciences, **2014**, 111, 8167-8177.
4. Bedale W, Sindelar JJ, Milkowski AL (**2016**). *Dietary nitrate and nitrite: Benefits, risks, and evolving perceptions*. Meat Sci, 120:85-92.
5. Park JE, Seo JE, Lee JY, Kwon H (**2015**). *Distribution of Seven N-Nitrosamines in Food*. Toxicol Res, 31:279-288.
6. Song P, Wu L, Guan W (**2015**). *Dietary Nitrates, Nitrites, and Nitrosamines Intake and the Risk of Gastric Cancer: A Meta-Analysis*. Nutrients, 7:9872-9895.
7. European Food Safety Authority (EFSA), *Re-evaluation of potassium nitrite (E 249) and sodium nitrite (E 250) as food additives*, EFSA Journal, **2017**, 15, 4786-4943
8. P. Griess, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12 (**1879**) 426.
9. A. Catalinmoș, T. Frențiu, C. Enikő, *Metode instrumentale de analiză lucrări practice*, Presa Universitară Clujeană, **2018**.
10. D'Amore, T., Di Taranto, A., Vita, V., Berardi, G. & Iammarino, M. (**2019**). *Development and validation of an analytical method for nitrite and nitrate determination in meat products by capillary ion chromatography (CIC)*. Food Analytical Methods, 12, 1813– 1822.

Fe(II)-komplexek szintézise alfa-dioximokkal, alkalmazhatósági lehetőségeik, valamint fizikai-kémiai és biológiai vizsgálatuk

Synthesis of Fe(II) complexes with alpha-dioximes, their applicability and their physicochemical and biological investigation

SZÁSZ Balázs

szaszbalazs99@gmail.com

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar

Vezető tanára: Ifj. Dr. Várhelyi Csaba

Kivonat

Több kutatás terjedt ki az évek folyamán a vas(II)-komplexek biológiai aktivitásának a feltárására, alkalmazzák analitikai és biokémiai reagensként, gombaellenes, antibakteriális szerként. Ipari alkalmazásra találtak gyógyszerek és mezőgazdasági vegyszerek szintézisében.

A dolgozatom célja, különböző α -dioximokkal és különböző aminokkal képzett Fe(II)-komplexek előállítása volt.

Az előállított Fe(II)-komplexeket több vizsgálatnak vetettük alá. Mikroszkópos és elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokkal a komplexek felületét vizsgáltuk. UV-Vis, infravörös (IR) és távoli infravörös (FIR) spektroszkópiával a szerkezetek felépítését és integritását követtük nyomon. Termoanalitikai (TG) mérések a komplexek stabilitását mutatták meg, valamint a bomlási mechanizmusukra enged következtetni. Porröntgen diffrakciós (XRD) mérések a vizsgált anyag kristályosságát határoztuk meg. Mössbauer mérések a komplexekben jelenlevő Fe(II) jelenlétét és spin-állapotát mutatta meg.

Kulcsszavak: vas(II)-komplexek, dioximok, elektronmikroszkóp, porröntgen diffrakció, Mössbauer spektroszkópia, termikus analízis, IR-spektroszkópia, UV-Vis spektroszkópia

1. Bevezető

Az oximok a leggyakoribb és legszélesebb körben elismert nitrogéntartalmú biológiai hatóanyagok, amelyek sokrétű biológiai és farmakológiai alkalmazással rendelkeznek. Ezeket a hidroxí-imin-származékokat gombaellenes, antibakteriális, antioxidáns, gyulladásgátló és rákellenes hatásuk miatt tartják számon [1]. Több aromás dioxim is antimikrobiális hatással rendelkezik. Bizonyos dioximok gombaölő hatásúak, főképpen növények gombás fertőzései esetén alkalmazzák [2]. I. Babahan és társai aromás vic-dioxim származékokat szintetizáltak és komplexeket állítottak elő átmenetifémekkel, amelyek bizonyos Gram-pozitív baktériumok és élesztőgombák ellen mutattak aktivitást [3]. A dioximok régóta ismertek ligandumként való alkalmazásukról egyes komplexálási reakciókban. Az oxim és dioxim ligandumok vas(II)-komplexei jelentős alkalmazásra találtak az analitikai kémiában a vas(II) ionok meghatározására [4]. Továbbá alkalmazzák kontrasztanyagként mágneses rezonancia képalkotáshoz. Egyes vaskomplexek katalitikus, daganatellenes és antimikrobiális aktivitásukról is ismertek [5]. Több ilyen komplex ipari alkalmazásra talált, gyógyszerek és mezőgazdasági vegyszerek szintézisében.

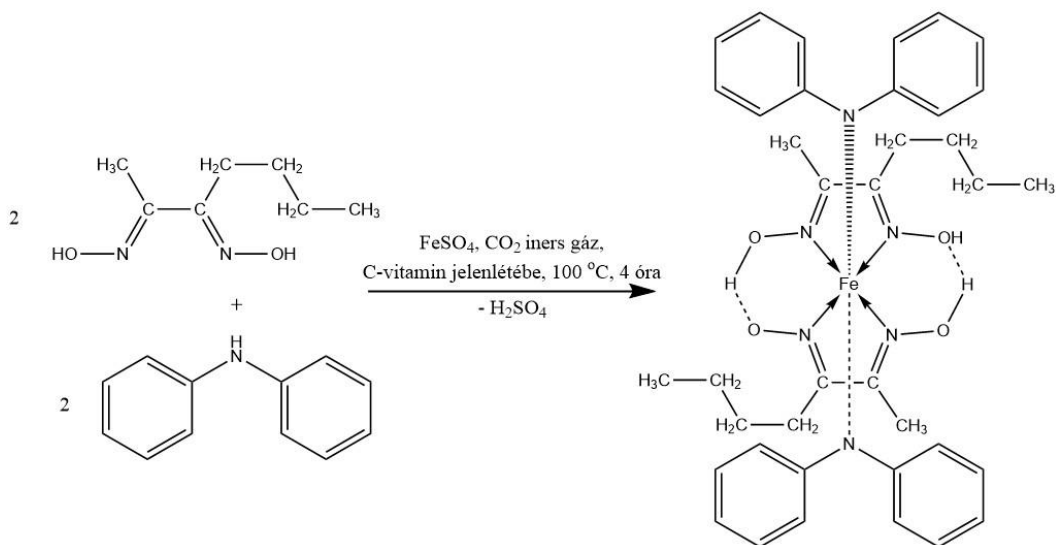
2. Vas-komplexek előállítása

Vas(II)-komplexeket állítottam elő α -dioximok és aminok segítségével. Két dioximot használtunk fel, elsősorban három vas-komplexet állítottunk elő fenil-metil-dioximból, majd hat darabot metil-butil-dioximból. Mindegyik vas-komplex esetében különböző aminokat adtunk hozzá.

Kétnyakú lombikokba mértük ki az alábbiakat: metil-butil-DioxH₂ (2 mmol) és metanol. Elegyítés után minden lombikba adagoltunk még FeSO₄·7 H₂O-t (1 mmol), vizet és katalitikus mennyiségben C-vitamint. Az oldatoknak sötét-vörös színe lett. Minden kapott elegyhez különböző aminokat adagoltunk.

Az elkészített oldathoz CO₂-ot buborékolattunk iners gázként. Az oldatokat vízfürdőre helyeztük, visszafolyós-hűtővel láttuk el, és melegítettük 3 – 4 órán keresztül, majd egy napot állni hagytuk. Ezután az oldatokat vákuumszűréssel izoláltuk, üvegszálás szűrő segítségével leszűrtük, és mostuk metanol-víz

keverékével. Mindegyik oldat esetében a szűrtlet vörös és a csapadék sötét-vörös lett. Egyes esetekben a szűrtletet még egy pár napig állni hagytuk, minek hatására a kivált terméket ismételtelen izoláltuk. A kapott szilárd termékeket szárítottuk, majd lemértük.



1. ábra

Fe(metil-butil-DioxH)₂(difenil-amin)₂ előállítási reakciója

3. Mérési eredmények és feldolgozásuk

3.1. Előállított anyagok mikroszkópos elemzése

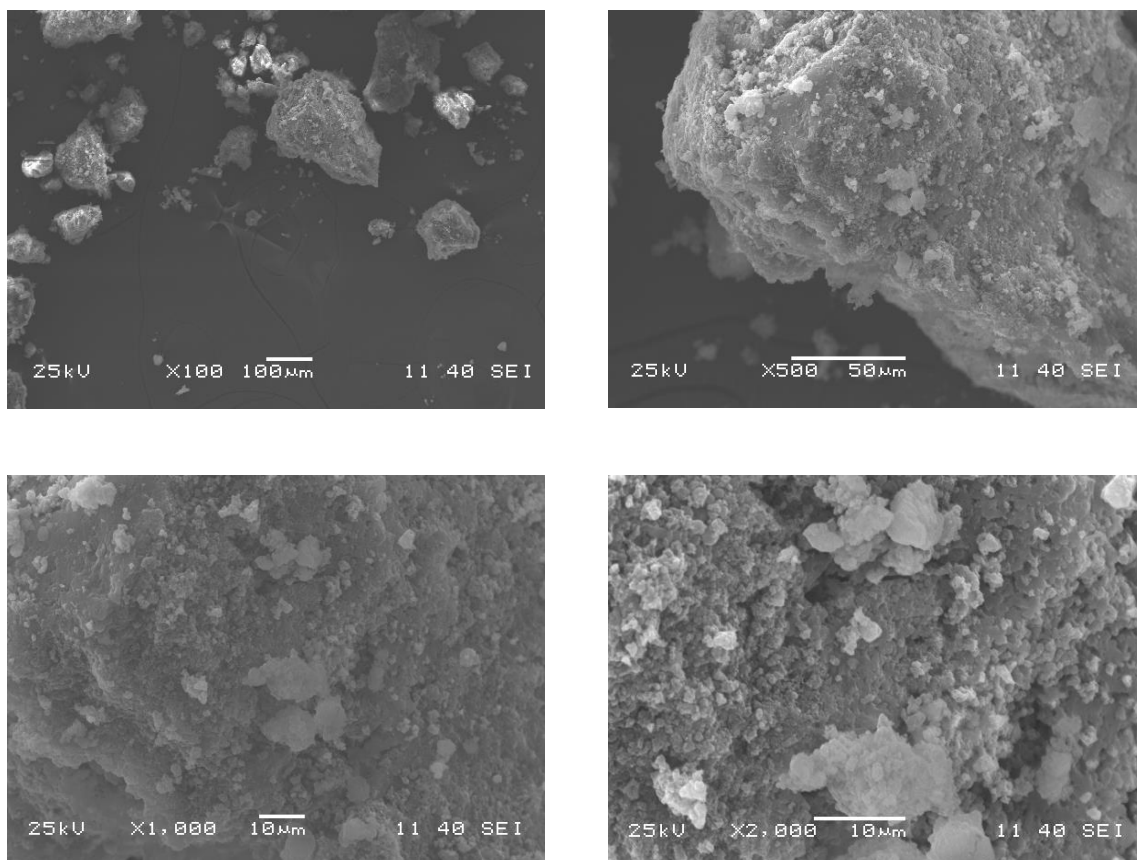
A mikroszkópos elemzés megmutatja, hogy a kapott vas-komplexek kristályos vagy amorf anyagok, A felületi jellemzők azonosítására is alkalmazzák.

1. Táblázat. Vegyületek mikroszkópos elemzése során nyert adatok összegzése

Sorszám	Vegyület	Molekulatömege (g/mol)	Mikroszkópos elemzése
1	Fe(fenil-metil-DioxH) ₂ (imidazol) ₂	546,36	Apró háromszög alapú vöröses-barna kristályok
2	Fe(fenil-metil-DioxH) ₂ (diizopropil-amin) ₂	612,59	Apró háromszög alapú vöröses-barna kristályok
3	Fe(fenil-metil-DioxH) ₂ (1-H-1,2,4-triazol-amin) ₂	578,37	Szabálytalan apró vörös alakú képződések
4	Fe(metil-butil-DioxH) ₂ (difenil-amin) ₂	708,68	Hosszú háromszög alapú barna hasábok
5	Fe(metil-butil-DioxH) ₂ (2-metil-imidazol) ₂	534,44	Háromszög alapú sötét-barna hasábok
6	Fe(metil-butil-DioxH) ₂ (n-butil-amin) ₂	628,72	Apró háromszög alapú sötétbarna hasábok
7	Fe(metil-butil-DioxH) ₂ (2-amino-4-metil-piridin) ₂	586,61	Hosszú háromszög alapú vöröses-barna hasábok
8	Fe(metil-butil-DioxH) ₂ (3-pikolin) ₂	556,48	Hosszú háromszög alapú sötét-barna hasábok
9	Fe(metil-butil-DioxH) ₂ (1-H-1,2,4-triazol-amin) ₂	538,39	Hosszú háromszög alapú barna hasábok

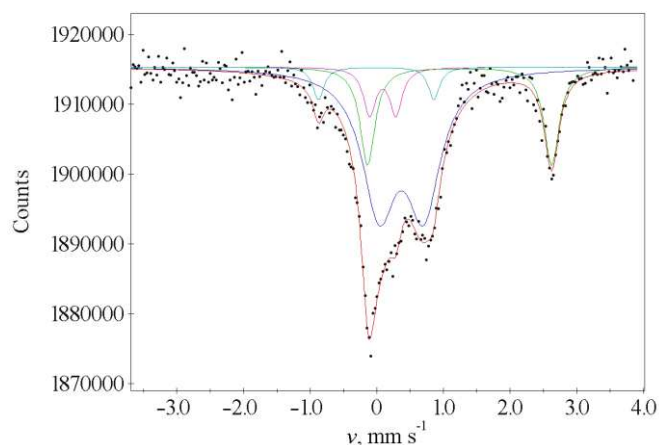
3.2. Előállított anyagok elektronmikroszkópos vizsgálata

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) úgy készít képeket, hogy a mintát egy fókuszált elektronsugárral vizsgálja, amelyet a vizsgálandó minta területén pásztáznak. Ilyen típusú elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeztünk a $[\text{Fe}(\text{metil-butil-DioxH})_2(\text{n-butil-amin})_2]$ anyagról. Az különböző közelítésekről megállapíthatjuk azt, hogy a vizsgált minta egy amorf anyag, nincsenek kristályok jelen benne. Jelen esetben szabálytalan formájú alakzatokat látunk. Ez a vizsgálat alátámaszta amit a rendes mikroszkóp alatt látunk, ami nem más, minthogy az anyagban nincsenek jelen kristályok, tehát nem lehet kristályos anyag. Az anyag porröntgen diffrakciós (XRD) mérése is megmutatta azt, hogy az anyag amorf (látható a 4. ábrán).



2. ábra

$[\text{Fe}(\text{metil-butil-DioxH})_2(\text{n-butil-amin})_2]$ elektronmikroszkópos vizsgálatai



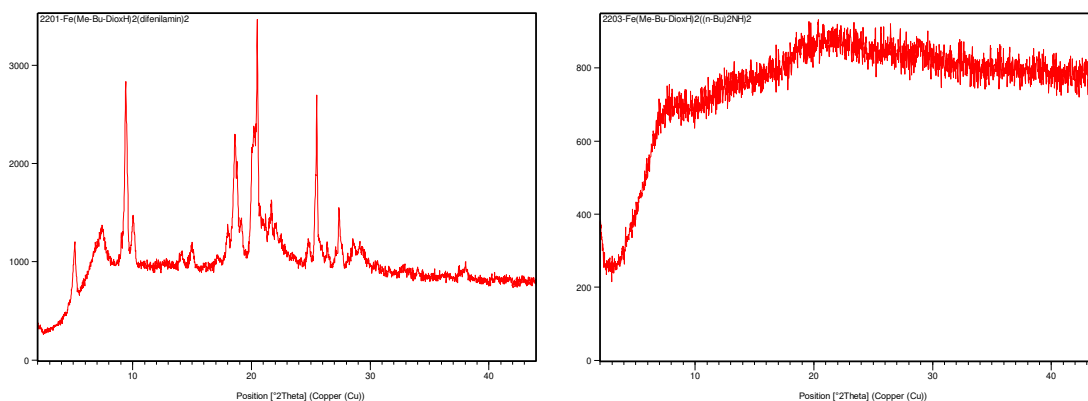
3. ábra

$[\text{Fe}(\text{metil-butil-DioxH})_2(\text{n-butil-amin})_2]$ Mössbauer-spektruma

Mössbauer mérések alapján a komplexekben jelen levő vas oxidációs és spin állapotára lehet következtetni, valamint az előállított komplexek tisztasági fokára. A $[\text{Fe}(\text{metil-butil-DioxH})_2(\text{n-butil-amin})_2]$ komplex esetében egyértelműen kivehető a kívánt kis-spinű Fe(II) komponens jelenléte, valamint egy nagy-spinű Fe(II) is. Kis-spinű Fe(II) komponensnek a legnagyobb a jelenléte a komplexben. Mindketten izomer eltolódást okoznak. Emellett kivehető, hogy kevesebb mennyiségben nagy-spinű Fe(III) is jelen van a komplexünkben. Ennek jelenléte a még előállítási folyamatban alkalmazott alkoholos oldatoknak köszönhető. Fe(III) jelenléte miatt meg tudjuk állapítani, hogy a komplex előállítása nem lett 100%-os, mivel abban az esetben csupán Fe(II) lenne jelen a vizsgált komplexben. Azonban a Fe(III)-ból sokkal kevesebb van, mint Fe(II) komponensből, amely a komplex szintézisének sikerére utal, mivel normál körülmények mellett nem lehet tökéletes előállításra számítani, csupán teljesen sterilizált és zárt körülmények mellett.

3.3. Porröntgen diffrakciós (XRD) mérések

Mérések során azt vizsgáltuk, hogy az előállított szilárd vegyületek kristályosak vagy amorfok. A vas-komplexek általában amorf anyagok a vas jelenléte miatt, amelyet a kikristályosítás módja is befolyásolja. A $[\text{Fe}(\text{metil-butil-DioxH})_2(\text{difenil-amin})_2]$ egyértelműen kristályosnak bizonyult, a többi általam előállított anyag mind amorf. Ez az eredmény megfelel az pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatnak, ahol a $[\text{Fe}(\text{metil-butil-DioxH})_2(\text{n-butil-amin})_2]$ egy amorf anyag tulajdonságait tükrözte, nem látszódott az anyagban kristályok jelenléte. Két diffraktogramot lehet látni a 4. ábrán, amely szemlélteti kristályos és amorf anyagok által adott jelek közötti különbségét.



4. ábra

Fe(metil-butil-DioxH)₂(difenil-amin)₂ és Fe(metil-butil-DioxH)₂(n-butil-amin)₂ diffraktogramja

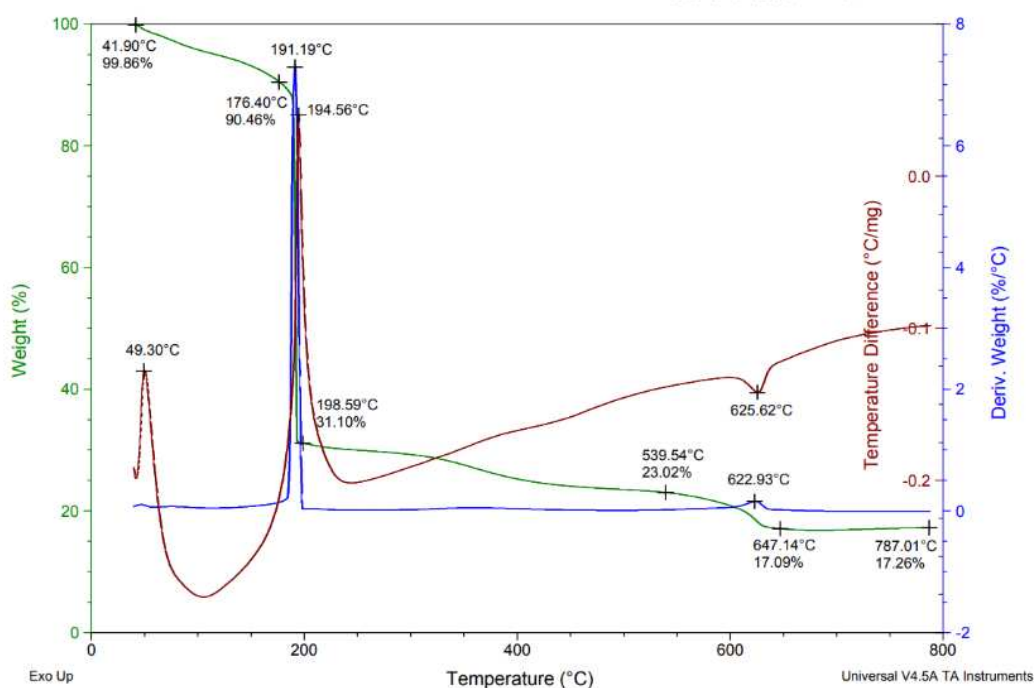
Termikus analízis

Termogravimetriás vizsgálatokat (TGA) végeztünk, amelyben a minta tömegének a változását mérik az idő függvényében növekvő hőmérséklet mellett. Ez a mérés információt nyújtott a fizikai jelenségekről, (pl. fázisátalakulásokról, adszorpcióról, deszorpcióról) és kémiai jelenségekről (pl. kémisorpció, hőbomlás és szilárd-gáz reakciókat). A komplexek hőbontása 3 lépésben zajlott le, pontosítva 1. lépésként az egyik difenil-amin, 2. lépésben mindkét kapcsolódó dioxim, 3. lépésben a megmaradt difenil-amin vált le. A mérések végén vas-oxid maradt meg. Ez a jelenség az 5. ábrán is megtekinthető, valamint a kiértékelése a 2. táblázatban.

Sample: 2215
Size: 15.6294 mg
Method: 10-600

TGA-DTA

File: Z:\...\Csabi\TG-DTA-2022\2215\2215.001
Operator: MJ
Run Date: 02-Mar-2022 12:20
Instrument: 2960 SDT V2.3B



5. ábra

Fe(metil-butyl-DioxH)₂(3-pikolin)₂ hőbomlása

2. Táblázat. [Fe(metil-butyl-DioxH)₂(3-pikolin)₂] termikus analízisének eredményei

	TG	m/m (%)	Százalék (gyakorlati)	Százalék (elméleti)	Hőmérséklet (°C)
Stabilitás	$\Delta m \approx 0$	99			41,9
I. lépcső	$\Delta m_1 = 3\text{-pikolin}$	90	10	16	176,4
II. lépcső	$\Delta m_2 = 2\text{-dioxim}$	31	59	56	198,59
III. lépcső	$\Delta m_3 = 3\text{-pikolin}$	17	14	16	647,14

- DTG: 191,19 °C-nál hirtelen tömegváltozás történt
- DTA: 194,56 °C-nál egy endoterm csúcsot figyelhetünk meg (molekula oxigén tartalma elindítja az égést)

3.4. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia a gerjesztett molekulák rezgési állapotain alapul. A molekulák funkciós csoportjai jellemzően mindig ugyanabban a frekvenciatartományban nyelik el az infravörös sugárzást. Az analitikai infravörös tartományú méréseket egy ATR modullal ellátott FT-IR-spektrofotométerrel végeztük. A közép IR mérések konkrét tartománya 4000 – 400 cm⁻¹, valamint a távoli IR méréseknek 600 – 100 cm⁻¹.

FT-IR vizsgálatok minden komplex esetén kimutatták a dioxim szerkezetére jellemző abszorpciós csúcsot 1650 cm⁻¹ körül, amely a C=N kötés jelenlétét mutatja ki. Fontos adatokat adtak meg a távoli infravörös mérések is, ahol az 520-560 cm⁻¹ közötti csúcsok a Fe–N kötésekkel igazolja. Ez azt jelenti, hogy sikeresen megvalósultak az aminok nitrogén molekulájának és a vas közötti kötések.

3. Táblázat. IR-spektrumok kiértékelése (intenzitások jelölések: Gy – gyenge, K – közepes, E – erős)

Vizsgált anyagok	Hullámhossz (cm ⁻¹)											
	Kötéstípusok											
	VO-H	VN-H	VC-H	VC=N	δ _{CH3}	δ _{CH2}	VN-OH	VN-O	τ _{O-H}	γ _{C-H}	ν _{Fe-N}	δ _{N-Fe-N}
Fe(fenil-metil-DioxH) ₂ (imidazol) ₂	3582E	3156K	3058 2973E	1645E	1444K	1375K	1235K	1106E	952K	740 696K	521 565 K	374 K
Fe(fenil-metil-DioxH) ₂ (diizopropil-amin) ₂	3433E	3205K	3056 3033 2994E	1648E	1444E	1376 1354E	1233K	1105E	949E	739 695K	538 551 K	-
Fe(fenil-metil-DioxH) ₂ (1-H-1,2,4-triazol-amin) ₂	-	3206K	2926E	1646E	1443K	1373 1354K	1234K	1105E	952E	740 696E	545 553 563 K	362 K
Fe(metil-butyl-DioxH) ₂ (difenil-amin) ₂	-	3216K	2957 2929E	1589K	151114 17K	1307K	1242K	1101K	932K	741 700E	532 561 K	392 K
Fe(metil-butyl-DioxH) ₂ (2-metil-imidazol) ₂	-	3200K	2954 2926 2858E	1648 1625K	1449K	1380K	1180E	1097E	957E	740K	553 561 K	399 K
Fe(metil-butyl-DioxH) ₂ (n-butyl-amin) ₂	-	-	2954E	1630G y	-	-	1182K	1015E	-	-	551 K	381 K
Fe(metil-butyl-DioxH) ₂ (2-amino-4-metil-piridin) ₂	-	3166K	2954 2859E	1644E 1557K	1455K	137713 39K	1181K	1103K	961K	744 Gy	553 561 K	376 K
Fe(metil-butyl-DioxH) ₂ (3-pikolin) ₂	-	-	2955 2868E	1646E 1558G y	1456G y	1379G y	1180G y	1105G y	960 Gy	745 Gy	553 561 K	381 K
Fe(metil-butyl-DioxH) ₂ (1-H-1,2,4-triazol-amin) ₂	-	3196K	295726 81E	164816 22E	1448K	1377K	1182K	1105K	910E	744K	554 565 K	382 K

3.5. UV-Vis vizsgálatok

UV-Vis tartománynak az elektromágneses színek 200–780 nm közötti hullámhossz tartományt nevezük. Az UV-Vis spektrometria az atomok legkülső elektronjainak gerjesztésével kapcsolatos, amelyek részt vesznek a molekulák képződésében. Az UV-Vis vizsgálatokból szerzett eredményekből, nevezetesen az abszorbancia értékeinek, valamint a puffer-oldatoknak ismert pH értékeinek köszönhetően kiszámolható a vizsgált anyagok savassági állandójának az értéke is. A savassági állandó (K_a) kiszámításához szükséges összefüggések:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (1)$$

$$\lg K_a = \lg[H^+] + \lg \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (2)$$

$$pK_a = -\lg K_a = pH - \lg \frac{[A^-]}{[AH]} = pH + \lg \frac{[AH]}{[A^-]} = pH + \lg \frac{A - A_{\max}}{A_{\min} - A} \quad (3)$$

Ahol: A – abszorbancia a vizsgálat során egy adott pH-nál; A_{\max} – a maximális abszorbancia a felvett görbék kérdéses sávján; A_{\min} – a minimális abszorbancia a felvett görbék kérdéses sávján.

UV-Vis vizsgálat segítségével a dioximból való protonok távozását lehet vizsgálni és a deprotonálása történik meg az illető bázikus közegben.

4. Táblázat. UV-Vis vizsgálatok eredményei és savassági állandó értékei

Vegyület neve	pH	λ (nm)	A	pKa	Ka
Fe(fenil-metil-DioxH) ₂ (imidazol) ₂	12,1	482,5	0,154	10,63907	2,295·10 ⁻¹¹
	11,31	484,5	0,135		
	10,48	484,5	0,117		
	8,93	482,5	0,088		
Fe(fenil-metil-DioxH) ₂ (diizopropil-amin) ₂	8,93	491,5	0,071	10,8491	1,415·10 ⁻¹¹
	9,71	491,5	0,06		
	11,31	491,5	0,053		
	12,1	491,5	0,046		
Fe(metil-butyl-DioxH) ₂ (n-butyl-amin) ₂	12,97	271	0,294	11,54708	2,837·10 ⁻¹²
	12,1	272	0,174		
	11,31	272	0,109		
	8,93	272	0,09		
Fe(metil-butyl-DioxH) ₂ (2-amino-4-metil-piridin) ₂	12,97	268	0,54	11,8087	1,553·10 ⁻¹²
	12,1	274	0,244		
	11,31	274	0,175		
	9,71	274	0,136		

4. Következtetések

Célunk az volt, hogy új különböző Fe(II)-komplexekeket állítsunk elő. Előállítottunk Fe(dioxim)₂(amin)₂ típusú komplexekeket. Ezeknek vizsgáltam a felületüket és szerkezetüket különböző módszerekkel, mint például: mikroszkópos és elektronmikroszkópos vizsgálat, UV-Vis, infravörös (IR) és távoli infravörös (FIR) spektroszkópia, termoanalitikai mérés, porröntgen diffrakció, valamint Mössbauer-spektroszkópia. A vizsgálatok bebizonyították, hogy az előállított komplexek az általunk feltételezett szerkezettel és tulajdonságokkal rendelkeznek. Ebből lekövetkeztethetjük, hogy az előállítások sikeresek voltak.

Sajnos nem sikerült időben a Fe(II)-komplexekek biológiai aktivitását mikroorganizmusokkal szemben vizsgálnunk, ezt jövőbeli célnak tűztük ki. Várhatóan biológiai szempontból jelentősek, antibakteriális hatással rendelkeznek.

Irodalmi hivatkozások

- [1] J. Dhuguru, E. Zviagin, R. Skouta, *FDA-Approved Oximes and Their Significance in Medicinal Chemistry*, Pharmaceuticals, **2022**, 15(1), pp. 66-78
- [2] M. A. Motaleb, A. A. Selim, *Dioximes: Synthesis and Biomedical Applications*, Bioorganic Chemistry, **2019**, 82, pp. 145-155
- [3] I. Babahan, E.P. Coban, H. Biyik, *Synthesis, characterisation and antimicrobial activities of vic-dioxime derivatives containing heteroaromatic hydrazonegroups and their metal complexes*, Maejo Int. J. Sci. Technol, **2013**, pp. 26-41
- [4] E. E. Abu-Gharib, Z. Komy., A. E. Eltaher, A. Desoky, J. Burgess, *Kinetic, solvation and reactivity studies of iron (II) complexes of monoxime and dioxime ligands*, Transition Metal Chemistry, **2005**, 30(3), pp. 357–366
- [5] Pramod B. Pansuriya, M. N. Patel, *Iron (III) complexes: Preparation, characterization, antibacterial activity and DNA-binding*, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, **2008**, 23(2), pp. 230-239