

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

121. ÉVFOLYAM, 2015

2-3

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata
A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei
Magyar Kémiai Folyóirat 121. évfolyam, 2-3. szám 57-116. oldal, 2015

Útmutatás szerzőknek

A Magyar Kémiai Folyóirat fő feladata egyrészt a magyar kémiai szaknyelv folyamatos ápolása, s a kémiai tudomány fejlődéséhez, az aktuális tudományos újdonságokhoz alkalmazása, egyidejűleg a minél teljesebb körű szakmai információ-csere késedelem nélkül biztosítása, s az, hogy magas szakmai színvonalon tegye hozzáférhetővé az érdeklődők számára a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő tudományos kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémiai tudományok világszerte bekövetkező fejlődését, változását, a kémia legfrissebb vívmányait, alkalmazásait, az érdeklődés gyújtópontjába kerülő területeit, másrészt, hogy segítséget nyújtson következő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismeréséhez, a kémiai ismeretek, fogalmak szakmailag helyes és pontos magyar nyelvű kifejezéseinek megtanulásához.

A Magyar Kémiai Folyóirat negyedévenként jelenik meg. Eredeti magyarnyelvű közleményeket – az alább megadott, szigorúan korlátozott terjedelemben, a nemzetközi tudományos folyóiratok átlagos színvonalát elérő munkák esetén – jelentet meg, előnybe részesítve fiatal kutatók első önálló közleményeit. Összefoglaló cikkeket közöl (felkérés alapján) hazai kiemelkedő teljesítményű kutatóműhelyek hosszabb idő alatt elért eredményeiről, hazai nemzetközi konferenciákról, a nemzetközi érdeklődés gyújtópontjába került kutatási területekről, bemutató a friss eredményeket, fejlődési irányokat, s ha van, a hazai hozzájárulást, külföldön élő, sikeres magyar származású vegyész-kutatók munkájáról, a szomszédos országokban, határainkon kívül működő magyar kémikusok közzétételre érdemes tudományos eredményeiről. Helyet kapnak a folyóiratban könyvismertetések, kémiai és rokontárgyú kiadványokról. Külön rovatként közli a korábban már a Magyar Kémiai Folyóirat-ba beolvasztott Kémiai Közlemények profiljából átvéve akadémiai székfoglalók, MTA doktora címért megvédett értekezések és PhD-dolgozatok összefoglalóit és akadémiai fórumokon elhangzott egyes előadások rövidített változatát. Idegen nyelven már közzétett cikkek másod-közlését a folyóirat nem vállalja. Terjedelem túllépést csak a szerkesztőbizottság hozzájárulásával, a többlet terjedeleme megváltása ellenében fogad el.

Az egyes közlemény-fajták térítésmentesen, szerkesztőbizottsági hozzájárulás nélkül kitölthető terjedelme (nyomtatott oldalak):

1. Összefoglaló közlemények a) jelentős, aktuális kutatási terület legújabb nemzetközi eredményeiről: max. 8 + 1 oldal angol nyelvű kivonat, b) kiemelkedő hazai kutatóhelyek újabb eredményeiről, ill. c) külföldön alkotó magyar származású kiemelkedő elismertségű kutatók munkásságáról: max. 6 + 1 oldal angol nyelvű kivonat.
2. Eredeti közlemények: új tudományos eredményeket bemutató, lektorált magyar nyelvű közlemények: max. 4 + 1 oldal angol nyelvű kivonat. Előnyt élveznek fiatal kutatók (pl. kiemelkedő PhD értekezések összefoglalója) és határon túli magyar kutatók munkái.
3. A "Kémiai Közlemények" rovatban a) Akadémiai székfoglaló előadások rövidítve és b) MTA Doktora védések anyagának összefoglalói: max. 4-4, továbbá c) a Szerk. Bizottság, vagy az MTA Kémiai Tud. Osztálya által kiválasztott és az Osztály szervezésében elhangzott előadás összefoglalója: max. 2 oldal + féloldalas angol nyelvű kivonat.
4. Könyvismertetés: max. fél oldal.

A megadott maximális terjedeleme túllépéséhez esetenként a Szerkesztő Bizottság – a költség-többlet szerző általi megtérítése ellenében – hozzájárulhat.

A kézirat elkészítését segítő mintafájlt, valamint a részletes formai követelményeket a folyóirat honlapján találja meg:

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

és

MTA Kémiai Közlemények

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja

Megindította Than Károly 1895-ben

Főszerkesztő: Sohár Pál

A szerkesztőbizottság tagjai:

Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,
Keglevich György, Szilágyi László, Wölfling János

Szerkesztő: Huszthy Péter

E szám vendégszerkesztői: Tóth Rita Csilla, Szépvölgyi János

Technikai szerkesztő: Nagy Tibor Zsigmond

TARTALOMJEGYZÉK

Szépvölgyi János: Bevezető gondolatok..... 59

KÖZLEMÉNYEK

Rosenbergerné Mihályi Magdolna, Lónyi Ferenc, Valyon József: Zeolitok és katalízis: szintézis, módosítás és reakciók..... 60

Renner Károly, Imre Balázs, Pukánszky Béla: Természetes és biológiai lebontható polimerek módosítása: kölcsönhatás, szerkezet, tulajdonságok..... 68

Mohai Miklós, Tóth András, Bertóti Imre: Nanoléptékű felületmódosítás kisnyomású plazmával és plazma-immersiós ionimplantációval: az összetétel és kémiai szerkezet jellemzése XPS módszerrel 73

Borbáth Irina, Pásztai Zoltán, Gubán Dorottya, Vass Ádám, Tompos András: CO toleráns anódoldali elektrokatalizátorok fejlesztése PEM tüzelőanyag-cellákhoz 80

Szabó Ákos, Mezey Péter, Fodor Csaba, Domján Attila, Kali Gergely, Stumphauser Tímea, Erdődi Gábor, Ralf Thomann, Németh Péter, Szanka István, Illés Gergely, Haraszi Márton, Pásztor Szabolcs, Bóta Attila, Wacha András, Süvegh Károly, Iván Béla: Amfifil polimer kotérhálók: egy újszerű nanoszerkezetű anyagcsoport..... 89

CONTENTS

János Szépvölgyi: Introductory remarks..... 59

PAPERS

Mihályi Magdolna Rosenbergerné, Ferenc Lónyi, József Valyon: Zeolites and catalysis: synthesis, modification and reactions..... 60

Károly Renner, Balázs Imre, Béla Pukánszky: Modification of natural and biodegradable polymers: interactions, structure, properties..... 68

Miklós Mohai, András Tóth, Imre Bertóti: Nanoscale surface modification by low-pressure plasma and plasma immersion ion implantation: Characterisation of the composition and chemical structure by XPS 73

Irina Borbáth, Zoltán Pásztai, Dorottya Gubán, Ádám Vass, András Tompos: Design of CO tolerant anode electrocatalysts for PEM fuel cells 80

Ákos Szabó, Péter Mezey, Csaba Fodor, Attila Domján, Gergely Kali, Tímea Stumphauser, Gábor Erdődi, Ralf Thomann, Péter Németh, István Szanka, Gergely Illés, Márton Haraszi, Szabolcs Pásztor, Attila Bóta, András Wacha, Károly Süvegh, Béla Iván: Amphiphilic polymer conetworks: a novel class of nanostructured materials 89

Biczók László, Miskolczy Zsombor, Megyesi Mónika, Harangozó József Gábor: Makrociklusos vegyületekbe ékelődés hatása a fényelnyelést követő folyamatokra 94

Farkas Mária, Illés Ádám, Gombos Erzsébet, Zügner Gábor László, Béres Marianna, Demeter Attila, Dóbe Sándor: Második generációs bioüzemanyagok légkörkémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások 102

Nagyné Naszályi Livia, Pálmai Marcell, Pethő Adrienn, Császár Barbara, Polyák András, Szigyártó Imola Csilla, Mihály Judith, Wacha András, Lőrincz András, Szécsényi Ágnes, Debreczeni Balázs, Balogh Lajos, Bóta Attila: Szervetlen gyógyszerhordozó nanorészecskék előállítása és jellemzése 110

László Biczók, Zsombor Miskolczy, Mónika Megyesi, József Gábor Harangozó: Effect of inclusion in macrocycles on photoinduced processes 94

Mária Farkas, Ádám Illés, Erzsébet Gombos, Gábor László Zügner, Marianna Béres, Attila Demeter, Sándor Dóbe: Atmospheric chemistry of second generation biofuels: reaction kinetics and photochemistry study 102

Livia Nagyné Naszályi, Marcell Pálmai, Adrienn Pethő, Barbara Császár, András Polyák, Imola Csilla Szigyártó, Judith Mihály, András Wacha, András Lőrincz, Ágnes Szécsényi, Balázs Debreczeni, Lajos Balogh, Attila Bóta: Preparation and characterization of inorganic drug nanocarriers 110

Bevezető gondolatok

SZÉPVÖLGYI János*

Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Magyar Tudósok Körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország

Lectori salutem!

Élve a Lap szerkesztősége által felajánlott megtisztelő lehetőséggel, a Magyar Kémiai Folyóirat mostani számában az MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetében (MTA TTK AKI) folyó kutatások újabb eredményeiből nyújtunk át válogatást. Célunk annak bemutatása, hogy az intézet - alapvetően kémiai megközelítésekből kiindulva - mely témakörökben és milyen eredménnyel vesz részt az anyagtudományi, az orvos-biológiai, a környezetkémiai és az energetikai kutatásokban.

Az AKI elődje az 1975-ben alakult MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratórium. Az intézet azóta eltelt 40 évének története legtalálékosabban talán Párizs városának jelmondatával (*Fluctuat nec mergitur*, azaz Hánykodik, de nem süllyed el) jellemezhető. 1997-ig az SZKKL az MTA Természettudományi Kutatólaboratóriumának egyik egységeként működött, döntően termoelektrokémiai, felületkémiai és elektrokémiai kutatási profillal. Az MTA kutatóhálózat akkori konszolidációjának eredményeként 1998-ban, immár Anyag- és Környezetkémiai Kutatólaboratórium néven az MTA Központi Kémiai Kutatóintézet jogutódjaként létrehozott MTA Kémiai Kutatóközpontba került át az intézet. Az új név (ami később Anyag- és Környezetkémiai Intézetté változott) tükrözte az időközben elkezdett és később kiteljesedett tematikai átalakulást: a fő kutatási területek az anyagtudomány kémiai vonatkozásainak tanulmányozása és a környezeti kémia egyes, főként technológiai jellegű kérdéseinek vizsgálata lettek. A következő szervezeti átalakulás időpontja 2012, az MTA Természettudományi Kutatóközpont megalakulása, ahová az AKI a többi kémiai intézettel együtt lépett át. Jelenlegi telephelyére, a látványos új kutatóházba 2014-ben költözött át az AKI.

Az AKI tudományos feladatai az elmúlt évtizedben a következők voltak: (1) funkcionális és szerkezeti anyagok, mikro- és nanoszerkezetű felületi rétegek, valamint szilárd/folyadék határfelületek kémiai összetételének, szerkezetének, tulajdonságainak és előállítási módszereinek, valamint az ezek közötti kapcsolatok egyes részleteinek tanulmányozása, (2) kutatások végzése környezetterhelést csökkentő eljárások és módszerek kifejlesztésére, valamint egyes légkörben lezajló kémiai folyamatok értelmezésére és (3) újszerű energiatárolási és átalakítási módszerek kidolgozása, továbbá megújuló energiaforrások alkalmazásának vizsgálata.

A legutolsó egy-két évben ugyanakkor nemcsak az intézet szervezeti keretei és kutatási infrastruktúrája változott számottevően, hanem jelentős tematikai változások is megkezdődtek, részben a témaszerkezet korszerűsítése, részben a témák fókuszálása érdekében. Az MTA TTK AKI jelenlegi küldetése „*Funkcionális és szerkezeti anyagok, valamint eljárások kutatása a megújuló energiaforrások és orvosi-biológiai alkalmazások területén*”. Fontos új vonás tehát a biológiai irányultságú kutatási témák megjelenése a „hagyományos” tématerületek mellett. Az AKI-ban a következő időszakban a következő négy kutatási platform köré szerveződnek a kutatások: (1) Biomassza és környezeti kémia, (2) Energiatárolás és tüzelőanyag-cellák, (3) Bioszenzorok és (4) Gyógyszer vagy jelzőanyag hordozók.

Az MKL mostani tematikus száma a funkcionális és szerkezeti anyagok korábbra visszanyúló kutatásán túlmenően a biomasszáé vizsgálatával, a tüzelőanyag-cellákkal és a gyógyszer hatóanyag hordozókkal kapcsolatos kutatásainkról ad áttekintést.

Kérem, forgassák érdeklődéssel a Lapot. Várjuk visszajelzéseiket, megjegyzéseiket és a jelzett témákban való együttműködésre irányuló megkeresésüket.

* e-mail: szepvolgyi.janos@ttk.mta.hu

Zeolitok és katalízis: szintézis, módosítás és reakciók

ROSENBERGERNÉ Mihályi Magdolna, LÓNYI Ferenc és VALYON József*

Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Magyar Tudósok Körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A zeolitok kristályos aluminoszilikátok melyek kristályszerkezetét összekapcsolódott TO_4 tetraéder építőelemek alkotják, ahol T jelentése Si vagy Al és $\text{Si}/\text{Al} \geq 1$ (Löwenstein szabály). Minden oxigénatom két T-atomhoz kapcsolódik. A kristályszerkezet a zeolit szabályos mikropórus rendszerét, a negatív töltést hordozó AlO_4^- tartalom a zeolit kationcsere kapacitását határozza meg. A zeolitok adszorpciós, molekulaszita, ioncsere és katalitikus tulajdonságai a zeolit pórusszerkezetétől és kémiai összetételtől egyaránt függenek. A Nemzetközi Zeolit Társaság Szerkezeti Bizottsága (Structure Commission of the International Zeolite Association) eddig 225 szerkezetípust vett nyilvántartásba, mely típusokhoz három nagybetűből álló azonosítót rendelt. Egy-egy szerkezetípushoz több anyag tartozik, melyek különböző szintézisváltozatok eredményei és adott esetben nem is aluminoszilikátok. Az MFI azonosítójú szerkezetcsoporthoz például mintegy 30 anyag tartozik: a ZSM-5 zeolit, és számos zeolit analóg anyag, például a zeolit börtartalmú analógja, mely vázában AlO_4^- tetraéderek helyett BO_4^- tetraéderek vannak, továbbá ferriszilikátok, vagy például a tiszta szilícium-dioxid szilikalit.

Zeolitásványok már mintegy 260 éve ismertek. A bányászható mennyiségben fellelhető zeolitok katalizátornak nem nagyon alkalmasak, mivel általában kőzetekben, más fázisokkal együtt, nagy kémiai változatosságban fordulnak elő. A zeolitokat alkalmazó technológiák 1949-ben indultak rohamos fejlődésnek, amikor a Union Carbide Co. (Buffalo, New York, USA) először szintetizált A- és X-típusú zeolit molekulaszitákat. Ugyanebben a laboratóriumban Rabó Gyula kutatócsoportja 1957-ben a zeolitok katalitikus tulajdonságainak vizsgálatával kezdett el foglalkozni.¹ Korszagos sikert az a felismerés hozott, hogy az Y-zeolit H-formája erős szilárd Brönsted sav. (A H-formában a zeolitváz negatív töltését protonok semlegesítik.) A H-Y zeolitot fluid katalitikus krakküzemek katalizátoraként alkalmazva nagyobb benzinhozamos lehetett elérni, mint a korábban használt, amorf aluminoszilikát katalizátorokkal. Az 1960-as évektől megállíthatatlanul folytatódott a zeolitkatalizátorok térhódítása. Zeolitkatalizátoron valósították meg a nehézolaj frakciók hidrokrakkolását, a könnyű szénhidrogén frakciók izomerizálását, az etil-benzol szintézisét etánból és benzolból (az etil-benzol a sztirol és polisztirol gyártás alapanyaga), a toluol diszproporcionálását benzollá és xilollá, a xilolok izomerizálását *p*-xilollá (a *p*-xilol a tereftálsav gyártás alapanyaga). Napjainkra a zeolitok, zeolitanalóg anyagok és zeolitot tartalmazó kompozit katalizátorok egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert a környezetbarát és környezetvédelmi technológiákban, az intermedierek és a finomvegyszerek előállításában. A kutatók sokféle zeolit között válogathatnak, hogy egy reakcióhoz megtalálják a legalkalmasabb szerkezetű katalizátort. A választott anyag

katalitikus tulajdonságait irányíthatják a vázszerkezet kémiai összetételének célirányos megváltoztatásával, savbázis, redoxi és fémek katalitikus funkciók kialakításával a vázban és/vagy a zeolit mikropórus rendszerben.

A zeolitkutatás és alkalmazás Magyarországon az 1960-as években kezdődött. Eredményeiről 1995-ben jelent meg teljességre törekvő áttekintés.² Jelen közlemény szerzőinek kutatóhelyén azóta is foglalkoznak új, előnyös katalitikus tulajdonságú zeolitok szintézisével, a szintetizált anyagok tulajdonságainak módosításával, a kapott anyagok jellemzésével és összefüggések feltárásával a katalizátor szerkezete, tulajdonságai, valamint katalitikus aktivitása között, a katalitikus mechanizmus részleteinek minél mélyrehatóbb megértésével.

Az alumínium tartalom és a cserélhető kationok minőségén kívül a savasságot a zeolitváz T-atomjának izomorf helyettesítésével is módosítani lehet.³ Az Al-atom helyettesítése elektronegatívabb elemmel, például vassal, vagy bórral csökkenti a katalizátor sávoságát. A négy vegyértékű Si-atom helyettesítése négy vegyértékű Ti-atommal nem hoz létre új savas helyet. Az így kapott titanoszilikátok viszont oxidációs reakciókban bizonyultak előnyös katalizátoroknak. Jelen közleményben, Mihályi és mtsai.^{4,5} korábbi cikkeire támaszkodva BEA szerkezetű anyagok, nevezetesen egy bórral ([B]Beta), illetve egy bórral és alumíniummal izomorf módon szubsztituált anyag ([Al,B]Beta) előállítását és savasságát vetjük össze a megfelelő zeolit ([Al]Beta) tulajdonságaival. Az anyagokból Ni bevitellel bifunkciós katalizátort készítettünk és katalitikus aktivitásukat nagynyomású átáramlásos csőreaktor alkalmazva a heptán hidrokonzverziós reakciójában hasonlítjuk össze.

Zeolit krisztallitok mikropórusaiba molekulák TO_4 tetraéderekből felépülő gyűrűkön keresztül tudnak belépni. A mikropórusokban megvalósulhat a molekulák transzportja, adszorpciója és, adott esetben, katalitikus átalakulása. Katalizátorként azoknak a zeolitoknak van jelentősége melyekben a pórusok nyílásait 8-, 10-, vagy 12-tagú gyűrűk határolják, mivel a kevesebb tetraéderből álló gyűrűk a molekulák számára nem átjárhatók. Még a 12-tagú gyűrű átmérője is csak 0,74 nm. A zeolitok szélesebb körű alkalmazásának határt szab, hogy a zeolit kristályok mikropórusaiban a pórusmérettel összemérhető méretű reaktáns molekulák, reakció intermedierek vagy termékek transzportja gátolt. A gátolt anyagtranszport miatt nem a katalizátorszemcsék teljes térfogata vesz részt a reakcióban, hanem csak a szemcse külső felületéhez közeli réteg. Ez azt jelenti, hogy a katalizátor hatékonysága (η) a lehetséges maximális hatékonyságnál ($\eta=1$) kisebb. A katalizátor

* Tel.: 36-1-382 6860; e-mail: valyon.jozsef@ttk.mta.hu

hatékonyságát a Thiele-modulusz (Φ) függvényeként lehet megadni.

$$\eta = \tanh \Phi / \Phi, \quad (1)$$

mely összefüggésben, elsőrendű reakcióra

$$\Phi = L(k_v/D_{\text{eff}})^{1/2}. \quad (2)$$

A (2) egyenletben L a diffúziós út hossza (gömb alakú szemcsénél a szemcse sugara), k_v az $\eta=1$ értékhez tartozó, valódi reakciósebességi állandó, D_{eff} a pórusdiffúziós állandó. A katalizátorhatékonyság növelésének kézenfekvő módja Φ csökkentése, ami L csökkentése és/vagy D_{eff} növelése révén érhető el. Érthető, hogy a katalizátor fejlesztéssel foglalkozó kutatók zeolit nanorészecskéket szeretnének szintetizálni. A nanorészecskékből képződő aggregátumokban az elsődleges részecskék között nagyobb, a részecskék méretével összemérhető méretű pórusok, nanopórusok, vagy a pórusok méret szerinti megkülönböztetésére régóta használt elnevezés szerint, mezopórusok vannak. Utóbbiak biztosítják a reaktánsok és a reakciótermékek gyors diffúzióját a katalizátor szemcséken belül a katalitikusan aktív mikropórusos zeolit nanorészecskékhöz, illetve a zeolit részecskéktől a szemcsén kívüli reaktortérbe. A probléma másik megközelítése, hogy a zeolit mikrokristallitokban hozunk létre mezopórusokat, akár a zeolitszintézis során, vagy a mikrorészecskék szintézist követő kezelésével. Azokat az anyagokat, melyekben a szűkebb pórusokat tágabb transzport pórusokon keresztül lehet megközelíteni, hierarchikus pórusrendszerű anyagoknak nevezzük. A hierarchikus pórusrendszerű zeolitkatalizátorok előállítási stratégiáit Kollár és mtsai.⁶ közleménye alapján lehet áttekinteni.

Az utóbbi két évtizedben szerkezetirányító vegyületként rúdmodellakat képző felületaktív anyagot alkalmazva hengeralakú, párhuzamos, hexagonális elrendezésű, egységes méretű, ~2-10 nm átmérőjű mezopórusokat tartalmazó anyagokat sikerült előállítani. A legismertebbek az amorf szilícium-dioxidból álló MCM-41 és SBA-15 anyagok. Az anyagok szilícium-dioxid vázába alumínium atomokat is be lehet építeni. Érdekes, hogy az így kapott mezopórusos aluminoszilikátok savassága a zeolitokét meg sem közelíti.

Az MCM-22 zeolit az MWW szerkezetű anyagok családjába tartozó réteges szerkezetű zeolit. Amikropórusokat tartalmazó rétegek akkor kapcsolódnak össze nagyobb kristallitokká, amikor az MCM-22 zeolit szinetrizált prekursorából a szerkezetirányító nitrogénbázist oxidatív hőkezeléssel eltávolítjuk. A réteges szerkezet többféle lehetőséget kínál hierarchikus pórusrendszerű anyagok előállítására. Az MCM-22 prekursor rétegeinek szeparálásával, azaz az anyag delaminálásával, és a delaminált anyag hőkezelésével nanoméretű lapkákból álló ITQ-2 nevű zeolitot lehet előállítani. Az MCM-22 prekursor rétegeket SiO_2 pillérek beépítésével nanométeres távolságban sikerült egymáshoz rögzíteni (A kapott anyag neve MCM-36). A közelmúltban azzal foglalkoztunk, hogy a mikropórusos MCM-22 zeolit és a mezopórusos MCM-41 anyagból hierarchikus pórusrendszerű katalizátor készítményt állítsunk elő. Kutatási célunk az volt, hogy a zeolit szerkezetből és a mezopórusos szerkezetből adódó előnyös tulajdonságokat ötvöző katalizátort állítsunk elő.⁷ Az MCM-22/MCM-41 kompozit katalizátort szénhidrogének átalakításban

vizsgáltuk. Aktivitását az MCM-22 aktivitásával vetettük össze.^{7,8} Jelen közleményben röviden beszámolunk az elért eredményekről.

A jelen tanulmány szerinti katalizátorok (Beta és MCM-22 zeolit) szemcséiben lejátszódó heptán hidrokonverziós reakcióra a Thiele-modulus rendre $\ll 3$, azaz a mérési eredmények reakciókinetikailag értelmezhetők.

A redoxi- és fém-típusú katalitikus centrumok kialakításának kézenfekvő első lépése a zeolit vázátöltést semlegesítő kationok, pl. Na^+ ionok, lecserélése átmeneti- vagy nemesfém ionokra. Az aktív alakulat az ioncserét követő oxidatív és/vagy redukzív kezelés során alakul ki. A hagyományos, szilárd-folyadék érintkeztetéssel lejátszatott ioncserének hátrányos vonása, hogy egyensúlyra vezet, ezért az ioncsere többnyire nem teljes, a megmaradó oldat pedig nehezen kezelhető szennyvíz. A folyamatban többértékű átmenetifém ionok anionjai nem, nehezen, és többnyire csak részben cserélődnek a zeolitváz negatív töltésű oxidionjaira. A hagyományos oldatos ioncsere nehézségeit sok esetben el lehet kerülni, ha a fémet a fém alkalmas vegyületének és a zeolit alkalmas kationos formájának reagáltatásával visszük be a zeolitba. Teljes ioncsere akkor játszódik le, ha a fém anionjából és a zeolit kationjából olyan vegyület képződik, mely a reakciókörülmények között illékony és el tud távozni a reakció rendszerből. Felismertük, hogy magasabb hőmérsékleten ioncserére vezető reakciót tudunk kiváltani zero vegyértékű indium (In^0) és H-zeolit illetve indium (III)-oxid és H-zeolit között, ha a szilárd anyagok keverékét N_2 vagy $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (OSSIE) illetve H_2 áramban (RSSIE) reagáltatjuk. (OSSIE = Oxidative Solid State Ion Exchange; RSSIE = Reductive Solid State Ion Exchange)) A felismerés lehetővé tette, hogy irányított módon In,H-zeolit katalizátorokat állítsunk elő NO szelektív katalitikus redukálására (NO-SCR) metán redukálószerrel. A kobalt-oxiddal promoteált In,H-ZSM-5 zeolitok voltak a reakció igazán aktív katalizátorai. Közelmúltban elért kutatási eredményeinkre támaszkodva áttekintjük az RSSIE folyamatát,⁹ valamint az indium és a kobalt szerepét a heterogén katalitikus NO-SCR reakció kiváltásában.¹⁰⁻¹²

2. Bórral izomorfán szubsztituált Beta (BEA) zeolit

2.1. A Beta zeolit

A Beta zeolit nagy szilícium tartalmú zeolit ($\text{Si}/\text{Al} > 3$), melynek pórusnyílásait 12-tagú gyűrűk határolják. A pórusméretnél kisebb molekulák számára a háromdimenziós összekapcsolódó csatornarendszer minden térrányban átjárható. A Beta zeolitot két polimorf szerkezet együttese alkotja. A polimorf szerkezetek kétdimenziós rétegek, melyek a zeolitban véletlenszerűen egymásra rétegződve fordulnak elő. Az polimorf szerkezetek egymásra épülése két térrányban nincs lényeges hatással a pórusméretre. A rétegekre merőleges térrányban a pórusok tekervényesebbek, de átjárhatóak. A Beta zeolitok először kőolajpárlatok paraffin mentesítő katalizátoraként kerültek a petrokémiai ipar érdeklődésének homlokterébe. Az üzemanyagok hidegfolyási tulajdonságainak javítására a paraffin tartalom csökkentésénél előnyösebb eljárás az egyenes láncú szénhidrogének elágazó szénláncúvá konvertálása katalitikus hidroizomerizációval. Az elágazó

szénláncú paraffinok koncentrációjának növelésével növelni lehet a benzin oktánszámát. A bifunkciós Pt/H-Beta katalizátor aktívabb és nagyobb izomerizációs szelektivitású hidrokonzverziós katalizátornak bizonyult, mint a széleskörűen használt zeolitkatalizátor, a Pt/H-mordenit. A mordenit és a Beta zeolit pórusnyílásait egyaránt 12-tagú gyűrűk határolják. A két szerkezet közötti lényeges különbség, hogy a mordenit pórusrendszere kétdimenziós, míg a Beta zeolit háromdimenziós. A szénhidrogén reakciók tartózkodási ideje a Beta zeolit pórusrendszerben valószínűsíthetően rövidebb, mint a mordenitében, ami a paraffin krakkolódással szemben az izomerizálódásnak kedvez. Ugyanakkor tisztában kell lennünk azzal, hogy az izomerizációs/krakkolási szelektivitást nem kizárólag a zeolit pórusszerkezete befolyásolja, hanem meghatározó módon függ a katalizátor savasságától, hidrogénező/dehidrogénező aktivitásától és a reakciókörülményektől. A hidrokonzverziós szelektivitást, a Beta zeolit kedvező szerkezeti tulajdonságaira építve, katalizátorkészítés során a zeolit savas tulajdonságainak beállításával lehet optimalizálni. Ennek egyik lehetséges módja a szilícium T-atomok izomorf helyettesítése Al atomtól eltérő atommal. A zeolitváz összetétele mellett a savasságot a zeolit rácsszerkezet zeolitvázon kívüli összetevői, elsősorban a váztöltést kompenzáló kationok befolyásolják.

2.2. A BEA szerkezetű anyagok szintézise és tulajdonságai

Mihályi és mtsai.^{4,5} felismerték, hogy szintetikus, alumínium-tartalmú magadiit rétegszilikátot, melyben a rétegek negatív töltését rétegek közötti Na^+ kationok kompenzálták ($\text{Na}[\text{Al}]\text{MAG}$) tetraetil-ammonium-hidroxid (TEAOH) szerkezet irányító vegyület jelenlétében 125-130 °C-on, csaknem száraz, szilárd fázisban Beta zeolittá ($[\text{Al}]\text{Beta}$) lehet átkristályosítani. Az átkristályosítás előtt az $\text{Na}[\text{Al}]\text{MAG}$ készítményt TEAOH-val impregnálták, majd szárították és porították. Megállapították, hogy a magadiit szilárd fázisú átkristályosodása Beta zeolittá rétegenként történik, anélkül, hogy a magadiiton és a zeoliton kívül átmeneti kristályos vagy amorf fázisok keletkeznének. Bórtartalmú zeolit készítményt ($[\text{B},\text{Al}]\text{Beta}$) úgy állítottak elő, hogy szárítás előtt az $\text{Na}[\text{Al}]\text{MAG}$ anyagot nemcsak TEAOH-val, hanem nátrium-tetraboráttal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) is elkeverték. Összehasonlítás céljából alumíniumot nem tartalmazó $[\text{B}]\text{Beta}$ zeolit anyagot is készítettek hagyományos, hidrotermális szintézissel.⁸

Mielőtt a bifunkciós, bórtartalmú Beta katalizátorok készítéséről szólnánk, érdemes a $[\text{B}]\text{Beta}$ zeolitok tulajdonságait Mihályi és mtsai.^{4,5} eredményei alapján röviden áttekinteni. A bórt tetraédes koordinációban tartalmazó boroszilikát váz negatív váztöltését hidroxónium-ionok ($\text{H}[\text{B}]\text{Beta}$), vagy más kationok kompenzálhatják. A $\text{H}[\text{B}]\text{Beta}$ zeolitban a B-O-Si kötések könnyen hidrolizálódnak - a bór vízzel kioldható a vázból. A hidroxónium-iontól különböző kationok a $[\text{B}]\text{Beta}$ zeolitot vizes közegben is stabilizálják. A $\text{H}[\text{B}]\text{Beta}$ zeolit dehidratálásakor trigonálisan koordinált bór ($\text{B}(\text{OSi}_3)$) és gyenge sav szilanol csoportok (Si-OH) keletkeznek. Érdekes megállapítás, hogy a $[\text{B},\text{Al}]\text{Beta}$ zeolitban a tetraédesen koordinált alumíniumhoz tartozó savas helyek sűrűsége ugyanolyan, mint az $[\text{Al}]\text{Beta}$ zeolit savas alakulatainak sűrűsége.

A hidrogénező/dehidrogénező fém funkciót a heptán hidrokonzverziós reakcióhoz a katalizátorokban kialakított nikkell részecskék szolgáltatták. A nikkelt hagyományos ioncserével vitték be a Beta készítménybe nikkell-acetát oldatból. Az ioncserélt készítményt kalcinálták, majd hidrogénes redukálással nikkell fémrészecskéket hoztak létre, rendszerint *in situ* a katalitikus reaktorban, közvetlenül a reakció vizsgálata előtt. Hogy a bór hidrolízisét az ioncsere során biztosan elkerüljék nátrium- vagy ammónium-formából indultak ki. Az ammónium forma hőkezeléskor illetve a Ni-forma hidrogénes redukációjakor Brönsted sav hidroxilcsoportok alakultak ki. (Hidrogénes redukációkor a rácsöltés kompenzálásának szerepét a nikkell ionoktól savas karakterű protonok veszik át.) A nátrium ionos formából a nikkell-acetátos ioncsere és a kalcinálás során alig képződik savas alakulat. Hidrogénes redukáláskor viszont elkerülhetetlen, hogy a váztöltést kompenzáló, nikkell ionokkal egyenértékű mennyiségben Brönsted sav alakulatok képződjenek.

2.3. A heptán hidrokonzverziója

Olyan reakció körülmények között, ahol az Al-tartalmú Ni/Beta készítmények heptán izomerizációban és krakkolásban aktivitást mutattak, a Ni/H-[B]Beta katalizátoron kizárólag a heptán hidrogenolízise játszódott le. A konszekutív hidrogenolízis folyamat fő termékei a hexán és metán voltak.

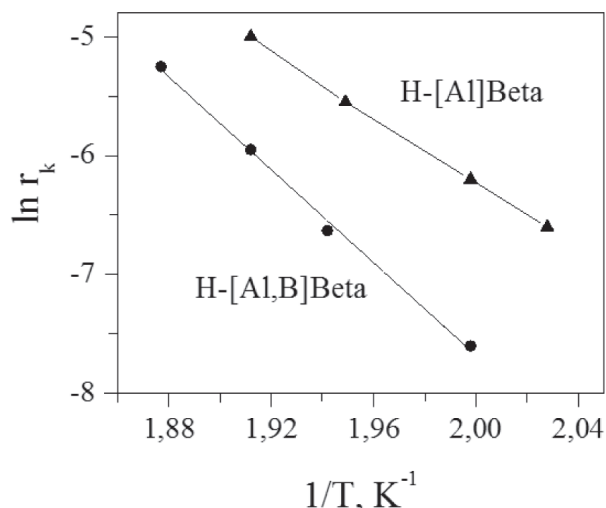
1. Táblázat. A katalizátorok jellemzői és aktivitása heptán hidrokonzverziójában 553 K-en és 0,5 MPa nyomáson.

Jellemző	Katalizátor	
	Ni/H,Na-[Al]Beta	Ni,H-[Al,B]Beta
OH/Al/B, mmol/g	0,94/1,16/-	0,86/0,90/0,29
Ni/OH	0,60	0,55
Téridő, h	0,25	0,73
Konzverzió, tömeg %	61,8	69,2
Hozamok, tömeg %		
C1	0,2	0,9
C3	12,2	9,0
C4	12,6	9,0
C6	0,2	0,9
i-C7	41,5	52,6

Megjegyzés: C2 és C5 termék nem volt.

A Ni/H-[B]Beta katalizátor aktivitásától eltérően a T-atomként alumíniumot vagy alumíniumot és bórt tartalmazó hidrokonzverziós katalizátorokon a heptán fő reakciója a hidroizomerizáció és a hidrokrakkolás volt. A katalizátorok fő jellemzőit az 1. Táblázatban foglaljuk össze. A bórt is tartalmazó katalizátor nagyobb aktivitása elsősorban nagyobb C7 izomerizációs hozamban és szelektivitásban realizálódott. A hidrogenolízis (C1 + C6) nagyobb, a krakkolódás (C3 + C4) pedig kisebb volt, mint a bórt nem tartalmazó katalizátoron.⁵

A különböző hőmérsékleteken mért heptán konzverziós görbékből kezdeti reakciósebességeket lehetett meghatározni. Az így kapott adatok Arrhenius ábrázolását



1. Ábra. A kezdeti reakciósebesség (r_k , $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) hőmérséklet-függése Arrhenius ábrázolásban.

az 1. Ábrán mutatjuk be. Az egyenesek meredekségéből számítható a reakció látszólagos aktiválási energiája (E_l). Az Ni/H,Na-[Al]Beta és az Ni,H-[Al,B]Beta katalizátorokra az aktiválási energia 119 illetve 160 kJ/mol. Az aktiválási energiában mutatkozó eltérés meglepő, hiszen az izomerizációs és krakk reakciók a két katalizátor azonos saverősségű Brønsted sav alakulatain kellett lejátszódnak. A heterogén katalitikus reakció sebessége a reaktáns felületi borítottságával arányos. Amennyiben a sebességet a reaktáns parciális nyomásának függvényében akarjuk megadni, a reakciósebesség és a parciális nyomás közötti arányossági tényező, a legegyszerűbb esetben, a reakció sebességi állandó és az adszorpció egyensúlyi állandó szorzata. Ebből következik, hogy E_l a valódi aktiválási energia (E_v) és az adszorpció hő (Q_0) összegének adódik.

$$E_l = E_v + Q_0 \quad (3)$$

Adszorpció izoszterákból meg lehet határozni az izoszter adszorpció hő függését a borítottságtól. Egyszerűbb a helyzet, ha a reakció körülményei között a katalizátor heptán borítottsága a heptán parciális nyomással arányos (Henry tartomány). A Henry állandó, mely az adszorpció izoterma kezdeti lineáris szakaszának meredekségeként kapható meg egyenlő az adszorpció egyensúlyi állandóval. A van't Hoff egyenlet lehetővé teszi, hogy az adszorpció egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggéséből meghatározzuk a kis borítottságokhoz tartozó adszorpció hő (Q_0). A heptán konverzió hőmérsékletén, aktív katalizátoron, nem lehet heptán adszorpció izotermát mérni. Mihályi és mtsai.⁵ azt a megoldást választották, hogy nikkelt nem tartalmazó készítménnyel és olyan hőmérsékleteken határoztak meg adszorpció izotermákat, melyek közel vannak a reakció hőmérsékletéhez, de melyeken reakció még biztosan nem játszódik le.

Mivel az adszorpció hő hőmérsékletfüggése nem lehet jelentős, a van't Hoff egyenletből kapott Q_0 jó közelítéssel megadja a látszólagos aktiválási energiában foglalt Q_0 adszorpció hő. A H-[Al]Beta és a H-[Al,B]Beta katalizátorokra az adszorpció hő -78 illetve -45 kJ/mol. A (3) egyenletből következik, hogy a valódi aktiválási energia a két katalizátoron 197 illetve 205 kJ/mol, azaz olyan közeli értékek, melyek azonos aktív helyeken lejátszódnak.

reakcióra várható. Az eredmények azt valószínűsítik, hogy az izomerizációs aktivitás szignifikáns megnövekedése bór beépítésének hatására a Beta zeolit adszorpció tulajdonságainak megváltozására vezethető vissza.

3. Hierarchikus szerkezetű zeolitkatalizátorok

A hierarchikus pórus szerkezetű zeolitkatalizátorokban a zeolit aktív centrumainak környezetében található mezopórusok gyors anyagtranszportot biztosítanak, mind a reaktáns molekulák mind a képződő termékek számára. Ennek következtében, egyes katalitikus folyamatokban, a mezopórusokat nem tartalmazó katalizátor aktivitásához képest a megfelelő, hierarchikus pórusrendszerű katalizátor aktivitása nagyobb és szelektivitása is más lehet. A továbbiakban a mikro/mezopórusos MCM-22/MCM-41 kompozit katalizátorok heptán hidrokonzverziójában, toluol diszproporcionálódásában és 1,2,4-trimetil-benzol átalakításában mutatott viselkedését tárgyaljuk.

3.1. Az MCM-22 zeolit

Az MCM-22 nagy szilícium-tartalmú zeolitot (Si/Al = 12-100), a "második generációs" zeolitokra jellemzően, szerkezetirányító N-bázis (hexametilénimin) jelenlétében állítják elő. Szintézisét 1990-ben szabadalmaztatta az ExxonMobil Co. Öt évvel később már ipari alkalmazására is sor került. Az MCM-22 zeolit az etil-benzol (Mobil-Badger EBMax technológia) és a kumulén (Raytheon) szintézisének nagyipari katalizátora.

Az MCM-22 zeolitban 10- és 12-tagú gyűrű által határolt nyílású pórusok vannak, ezért a közepes és a tágpórusú zeolitok csoportjába tartozik. Háromféle pórus szeli át a kristályokat. (i) A prekursor kb. 2,5 nm vastagságú rétegeiben kétdimenziós szinuszos 10-tagú gyűrű által határolt pórusnyílású (0,40 nm x 0,59 nm) csatornarendszer fut, a rétegek külső felületén pedig 12-tagú gyűrű által határolt nyílású (0,71 nm átmérőjű és 0,70 nm mélységű) kelyhek (zsebek) találhatók. (ii) Hőkezeléskor az egymással szemben elhelyezkedő kelyhek Si-O-Si kötésekkel összekapcsolódnak és így 12-tagú gyűrűnek megfelelő keresztmetszetű (0,71 nm x 0,71 nm) 1,82 nm hosszúságú üregek alakulnak ki, melyek bejáratát azonban szűkebb, 10-tagú gyűrű határolja. A nagyüregek és a szinuszos csatornarendszer között nincs közvetlen átjárás. (iii) A hőkezelt zeolit kristályainak külső felületén található kelyhekben az aktív centrumok a reaktáns számára könnyen hozzáférhetőek és a képződő termék is könnyen távozik a felületről.

3.2. MCM-22/MCM-41 kompozit

Delaminált, réteges szerkezetű MCM-22 prekursorból (dIMCM-22) és MCM-41 típusú mezopórusos szilícium-dioxidból hierarchikus pórusrendszerű anyagokat szintetizáltunk.^{7,9} Az MCM-22/MCM-41 kompozit katalizátor kialakításával az volt a célunk, hogy a mikropórusos MCM-22 zeolitkristályokat MCM-41 típusú mezopórusok szeljük át, melyben gyorsabb az anyagtranszport (nagyobb D_{eff}), miközben rövidül a zeolitban a mikropórusos diffúziós úthossz (kisebb L). Kétlépéses, az egyes lépésekben más-más templátot alkalmazó szintézismódszert dolgoztunk ki.

Az első lépésben az MCM-22 zeolit prekursorának egyedi rétegeit tetrapropil-ammónium-hidroxid és cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTMABr) segítségével eltávolítottuk egymástól, azaz a zeolit prekuzort delamináltuk. A második lépésben az MCM-22 rétegek közé további szilíciumforrás, és CTMABr hozzáadása után, hidrotermális körülmények között MCM-41 szerkezetű mezopórusos SiO_2 -ot szintetizáltunk.

Megállapítottuk, hogy delaminálás hatására a kristálytani c-irányú rendezettség lecsökken. A prekuzor zeolitos rétegei megőrződtek, duzzasztáskor csak kis mértékben váltak amorffá. A delaminált, majd kalcinált mintánk szerkezete inkább hasonlít a c-irányban rendezetlenséget mutató, réteges szerkezetű MCM-56 zeolithoz, mint a „kártyavár” szerkezetű ITQ-2 zeolithoz. Ezt alátámasztja, hogy a diffraktogramokban a (*hk0*) Miller-indexű vonalak intenzitása alig változott, míg az (*101*) és (*102*) vonalak kiszélesedtek, intenzitásuk pedig lecsökkent. Erre utal továbbá a N_2 adszorpciós izotermákból számolt fajlagos felület és a mikropórus térfogat csökkenése is az MCM-22 zeolit megfelelő jellemzőihez képest. A kémiai elemzések azt mutatták, hogy lúgos kezeléskor az MCM-22 prekuzor szilícium tartalma is lecsökkent. Az MCM-22 prekuzor delaminálhatósága nagymértékben függ a kristallit mérettől. A kis kristályos (~0,5 x 0,5 x 0,1 μm) MCM-22 prekuzor rétegei, a kevesebb rétegek közötti kötés miatt könnyebben eltávolíthatóak egymástól. Igazoltuk azt is, hogy a kis kristályos, delaminált zeolit prekuzor gátolja a mezopórusos MCM-41 összetevő képződését.

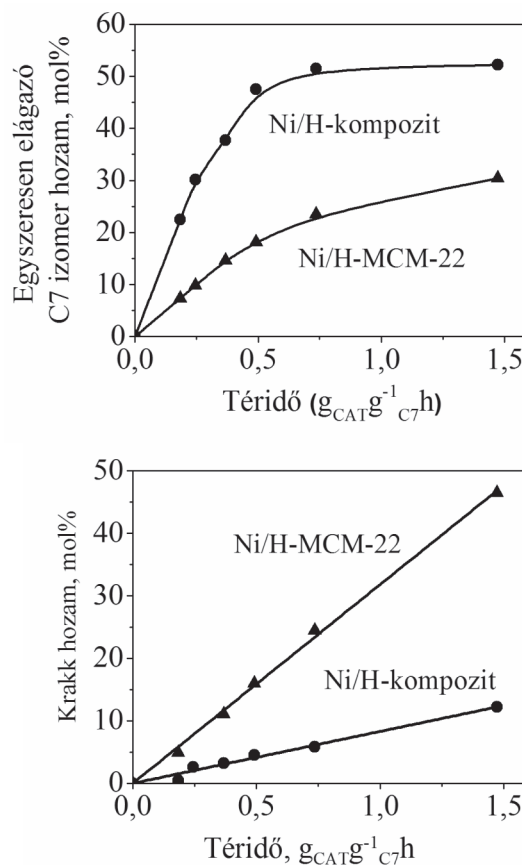
Az MCM-22/MCM-41 kompozit anyagban a vázalumínium egy része hármass koordinációjú. Az enyhén lúgos közegű delamináláskor, és a mezopórusos összetevő szintézise során a zeolitban az alumínium tetraéderes környezete megsérülhet, ami a Brönsted savasság csökkenésével jár. ^{27}Al -MS-NMR spektroszkópiával kimutattuk, hogy a tetraéderes Al atom kémiai környezete főképp delamináláskor megváltozik, és trigonális Al atomok alakulnak ki. Megállapítottuk, hogy a vázhoz tartozó trigonális Al atom koordinációja NH_4^+ ion koordinálódásával tetraéderessé alakulhat, ezért NH_4^+ tartalom nagyobb, mint a delaminált minták tényleges Brönsted savassága. Az NH_4^+ ioncsere kapacitás nem volt párhuzamba állítható a katalitikus tulajdonságokkal. Valós képet kaptunk a savasságról, ha a minták H-formájának bázis adszorpciós tulajdonságait jellemeztük infravörös spektroszkópiai módszerrel. Piridin adszorpciós vizsgálataink arra utaltak, hogy delamináláskor a Brönsted-centrumok száma csökkent a mintában, a Lewis-centrumok pedig megnőtt.^{7,9}

3.3. Heptán hidroizomerizáció

Sav és fém aktív centrumot tartalmazó, bifunkciós Ni/H-MCM-22/MCM-41 kompozit (Ni-kompozit) katalizátoron a heptán hidrokonverzióját tanulmányoztuk.⁷

A klasszikus mechanizmus szerint bifunkciós katalizátoron a heptán átalakulása az karbéniumion közötti terméken keresztül játszódik le. A katalizátor hidrogénező/dehidrogénező funkciója heptán-heptén egyensúlyt tart fenn. A karbéniumion a savas funkciós csoportokon képződik. Hidrogén jelenlétében a koksizálódás visszaszorul. A molekuláris

hidrogén a parciális nyomás növelésével inhibitorként működhet, úgy, hogy eltolja a heptán-heptén egyensúlyt a heptán felé, valamint verseng az aktív helyekért a karbéniumionokkal és a hepténnel. A termék szelektivitást döntően a felületi karbéniumion tartózkodási ideje határozza meg. Ha a karbéniumion élettartama rövid, akkor elsősorban izomerek képződnek, ha hosszabb a tartózkodási idő, akkor, pedig a krakktermékek hozama a nagyobb.



2. Ábra. A heptán hidrokonverzió hozama 240°C-on, 0,7 MPa nyomáson a tér idő függvényében. Kis tér időnél a lineáris szakasz meredeksége megadja a reakció kezdeti sebességét. A krakk hozamot a < C7 termékek összesített mólszámával adjuk meg.

A Ni/[Al]MCM-41 minta a heptán hidrokonverziójában katalitikusan inaktív. Magasabb hőmérsékleteken (>300 °C) válik aktívvá, elsődleges reakcióként lejátszódó hidrokonverzióban. Bebizonyítottuk, hogy Al mezopórusokba építésével nem lehet olyan erős Brönsted-sav centrumokat kapni, mint amilyenek a zeolit mikropórusaiban kialakulnak.

A hierarchikus pórusszerkezetű anyagok szintetizálásával az volt a célunk, hogy mezopórusok kialakításával csökkentsük az alkilkarbénium ionok tartózkodási idejét a zeolit felületén, és ezáltal növeljük az izomerizációs szelektivitást. A kompozit katalizátoron nő a heptán izomer termékek képződési sebessége, miközben csökken a krakktermékek képződési sebessége (2. Ábra).

A Ni-kompozit katalizátoron tapasztalt nagyobb heptán izomer szelektivitás a diffúzió szempontjából előnyösebb pórusszerkezetnek köszönhető. Az egyszerűen elágazó heptán izomerek a mezopórusokon keresztül gyorsan, még

mielőtt krakkolódna, el tudják hagyni az aktív katalizátor szemcséket. Meg kell jegyeznünk, hogy ennek következtében a többszörös elágazást tartalmazó heptán izomerek hozama alacsonyabb a kompoziton, mint a kiindulási zeoliton.

3.4. Aromás vegyületek átalakítása

A H-formájú kompozitok katalitikus viselkedését a toluol diszproporcionálódásában és az 1,2,4-trimetil-benzol (1,2,4-TMB) átalakításában is tanulmányoztuk.⁹ Más volt az MCM-22 zeolit a kompozit katalizátor diszproporcionáló aktivitása. A toluol diszproporcionálódás benzollá és xilollá bimolekuláris reakciómechanizmus szerint történik egy viszonylag nagyméretű difenil-metán típusú köztterméken keresztül. MCM-22 zeoliton a diszproporcionálódás elsődlegesen a nagyüregben játszódik le, ahol a legerősebb savas helyek találhatók és van elegendő tér a közttermék képződéséhez. A nagyüregből a 10-tagú gyűrűk által határolt pórusokon keresztül csak a p-xilol tudott távozni. Az elsődleges termék p-xilol izomerizálódása zeolit felületi helyeiben játszódott le.

A reakcióban az MCM-22/MCM41 kompozit katalizátor kevésbé volt aktív, mint az MCM-22 zeolit. Az aktivitás a Brønsted savassággal volt arányos. Delaminálással a zeolit prekursor egyedi rétegeit eltávolítottuk egymástól, ezért a hőkezelésekor nem alakult ki annyi nagyüreg, mint a nem delaminált prekursor hőkezelésekor. A lúgos delamináló kezeléskor kioldódó Si miatt az MCM-22 zeolitban új pórusrendszer jött létre. A szinuszos, 10-tagú gyűrű bejáratú csatornák átjárhatóvá váltak a nagyüregek felé, ami elősegítette a toluol és a termékek diffúzióját.

Az 1,2,4-TMB molekula átalakításában a kompozit aktivitása megegyezett a kiindulási zeolit aktivitásával. diszproporcionálódása viszont gyorsabb volt a kompozit katalizátoron, mint a kiindulási, vagy a delaminált zeoliton. Ez a mezopórusok jelenlétére utal, ami kedvez a nagyobb molekulák képződésének.

4. Redoxi centrumokat tartalmazó zeolitkatalizátorok

A redoxi centrumokat tartalmazó zeolit katalizátorok egyik kiemelkedően fontos alkalmazási területe a környezetvédelmi katalízis, azon belül a környezetre káros nitrogén-oxidok katalitikus ártalmatlanítása. Jelen munka az NO szelektív katalitikus redukálására vonatkozik metánnal (NO-SCR metánnal). A metán, mint redukáló szer olcsósága és könnyű hozzáférhetősége folytán előnyös, azonban nehéz aktiválhatósága miatt csak néhány fém, mint pl. a Pt, Pd, Co, Mn, Ni, Ga, és In alkalmas aktív hordozós katalizátor kialakítására. Az In-zeolitok aktivitása és szelektivitása viszonylag nagy. Az alábbiakban az In-zeolitok vizsgálatában elért eredményeinket foglaljuk össze.

4.1. Aktív In centrumok kialakulása zeolitokban

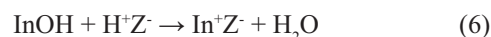
Zeolitikémiai kutatásunk fontos felismerése volt, hogy egyes többértékű fémek, így pl. az indium is, jól kontrollálhatóan vihetők be zeolitokba ún. redukzív szilárd fázisú ioncsere (RSSIE) alkalmazásával. A H-zeolit és az In_2O_3 között szilárd fázisban végbemenő folyamatot az alábbi bruttó reakcióegyenlettel lehet leírni:



ahol Z^- a zeolit váz egy negatív töltésű szegmensét jelöli. Kimutatható volt, hogy az indium In^+ kationként épül be a zeolitba és ekvivalens mennyiségű savas hidroxilcsoport protontját helyettesíti. A folyamat részlépései azonban jelentős mértékben vitatottak maradtak [lásd a 10. irodalmi helyet, és az abban hivatkozott munkákat]. Felvetődött, hogy az ioncsere In_2O redukált közttermék és Brønsted sav H^+Z^- reakciójának eredménye, de az is, hogy közvetlenül az In_2O_3 és a H-zeolit között játszódik le $[\text{InO}]^+$ oxokationra vezető reakció és az In^+Z^- forma az $[\text{InO}]^+\text{Z}^-$ hidrogén redukciójával keletkezik. Utóbbi elképzelés könnyen cáfolható, mivel inert gázban az RSSIE reakció körülményeinél sokkal szigorúbb körülmények között is csak jelentéktelen mértékű ioncsere érhető el. Sokkal valószínűbb tehát, hogy az ioncsere első lépése redukció, amelyben valamilyen illékony közttermék képződik. Az is valószínűtlen, hogy ez a közttermék a korábbi elképzelés szerinti In_2O lenne, mivel annak gőznyomása az ioncsere reakció hőmérsékletén elenyésző. Vizsgálataink eredményei arra engedtek következtetni, hogy ez a redukált közttermék az In_2O_3 részleges redukciójával keletkező InOH, ami valóban illékony közttermék:



Az illékony InOH könnyen be tud hatolni a zeolit csatornáiba, ahol a zeolit Brønsted centrumaival gyors sav-bázis reakcióban In^+ centrumokat képez:



Kimutattuk, hogy az ioncsere víztartalmú inert gázáramban, fémes állapotú indiummal is lejátszódhat oly módon, hogy az első lépésben ugyancsak InOH közttermék keletkezik:



Ezt követően pedig az ioncsere a (6) egyenlet szerint játszódik le. Mivel a fém indiumnak az első lépésben oxidálódni kell, ezt az ioncsere folyamatot oxidatív szilárd fázisú ioncserének (OSSIE) nevezzük. Az OSSIE reakció mellett vízgőzzel mellékreakciók játszódhatnak le, amelyekben az In^0 -ból $\text{In}(\text{OH})_3$, illetve $\text{InO}(\text{OH})$ is keletkezhet. Ezért az In-zeolitok előállítására előnyösen a sokkal jobban kontrollálható RSSIE módszert célszerű alkalmazni.

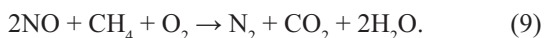
Az RSSIE módszerrel előállított In-zeolitokban az In^+ kationok oxigénnel viszonylag könnyen oxidálhatók.^{10, 11}



Az oxidáció során +3 oxidációs állapotú indiumot tartalmazó oxokation alakul ki, miközben a kompenzáló kation nettó töltése nem változik. Az oxidáció hőmérséklete függ az In^+ centrumok sűrűségétől és 150 – 400 °C között változhat.¹² Nitrogén-oxiddal viszont már 100 – 200 °C között végbemegy, NO_2 -vel pedig már szobahőmérsékleten is lejátszódik. Az $\text{In}^+ \rightarrow [\text{InO}]^+$ átmenet az NO-SCR reakcióban az aktív helyek regenerálódásához szükséges lépés (lásd lentebb). Nem előnyös azonban, ha ez molekuláris oxigénnel is könnyen lejátszódik, mivel ekkor az oxigén aktiválódása révén az O_2 hatékonyan tud versenyezni a NO-val a metán oxidációjában, ami a redukálószer elfogyásához vezethet.¹³

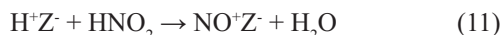
4.2. NO-SCR reakció metánnal In-zeolitokon

Az NO-SCR metán redukálószerrel az alábbi bruttó egyenlettel írható le:

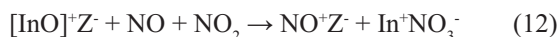


Az In-zeolitok reakcióban mutatott aktivitását $[\text{InO}]^+$ aktív centrumoknak tulajdonítják. A reakció mechanizmusának részletei, amelyek ismerete hatékonyabb katalizátorok kifejlesztését nagyban elősegítené, kevésbé ismertek. A javasolt mechanizmusok abban megegyeznek, hogy az NO reaktáns legalább egy hányadának, gázfázisban, vagy a katalizátor felületén először NO_2 -vé kell oxidálódnia. Az NO_2 -ből keletkeznek azok a felületi NO_x ($x=2$ vagy 3) képződmények, melyek a metánnal reagálni tudnak. Nem világos, hogy az In-zeolitokon mi az aktív felületi NO_x , és hogyan keletkezik. Keletkezését egyszerűen NO_2 kemisorpcióként írják le, amely során az $[\text{InO}]^+$ centrumokon NO_2^- és NO_3^- felületi képződmények alakulnak ki. Kérdéses azonban, hogy felületi átalakulások során hogyan marad meg a zeolitrács elektromos semlegessége. A reakció körülményei között végzett ún. *operando* DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) vizsgálatainkkal a fenti kérdésekre kerestünk és kaptunk választ.¹⁰

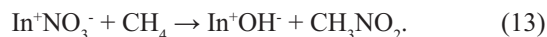
Az In-zeolitot a reakció hőmérsékletén (300-500 °C) NO/O_2 eleggyel (4000 ppm $\text{NO}/2\% \text{O}_2/\text{He}$) érintkeztetve két folyamatot tudtunk megkülönböztetni. Az egyik folyamat a zeolit Brönsted-savas centrumain játszódik le:



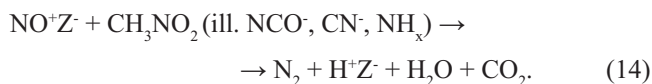
Fenti, kétlépéses folyamatban két Brönsted-savas hely megszűnése mellett nitrozónium ionok képződnek és víz.¹⁴ Kimutattuk, hogy $[\text{InO}]^+\text{Z}^-$ hasonló reakciójában NO^+ és InNO_3 keletkezik:



A (10) – (12) egyenletek szerinti felületi képződmények reakcióképességét metánnal oly módon vizsgáltuk, hogy egy katalizátorral érintkeztetett NO/O_2 gázáramot $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{O}_2$ gázáramra (4000 ppm $\text{CH}_4/4000$ ppm $\text{NO}/2\% \text{O}_2/\text{He}$) cseréltük és nyomon követtük az katalizátor DRIFT spektrumának alakulását. Eredményeink arra engedtek következtetni, hogy a metán aktiválódása az indium centrumokhoz kötődő felületi nitrát képződményeken megy végbe. A Brönsted-centrumokon kialakult NO^+ képződmények önmagukban nem reagálnak metánnal, azaz a H-zeolitok a reakcióban inaktívak. Az NO/O_2 elegyből az In-zeolit felületén kialakult nitrát képződmény viszont reagál metánnal, miközben az SCR reakció lezajlását a termékegyben megjelenő N_2 és CO_2 egyértelműen jelzi (ez utóbbiak keletkezését a DRIFTS reaktor cella kimenetéhez csatlakoztatott tömegspektrométerrel detektáltuk). Feltételezésünk szerint az aktív nitrát képződmény képes a metánból hidrogént lehasítani, miközben valószínűleg nitrometán intermedier keletkezik:



Eddigi ismereteink szerint a nitrometán köztitermék gyorsan továbbalakul izocianát-, nitril-, vagy NH_x felületi képződmények kialakulása közben, ezért nem kimutatható. Utóbbi képződmények gázfázisú NO -val, vagy NO_2 -vel lejátszódó reakciója végül N_2 képződéshez vezet. Bizonyítékok szólnak amellett, hogy N_2 keletkezése csak két olyan felületi képződményből játszódhat le, ahol az egyik +3, míg a másik -3 formális oxidációs állapotú nitrogén atomot tartalmaz. Kizárható, hogy a fenti -3 formális oxidációs állapotú nitrogén atomot tartalmazó felületi köztitermékek gázfázisú NO -val vagy NO_2 -vel reagálva adnának nitrogént. Eredményeink arra utalnak, hogy az együtt képződő NO^+ és NO_3^- együtt is fogy a reakcióban, azaz a nitrozónium ionok – ha a metán aktiválási lépésben nem is – de a nitrogén képződéséhez vezető későbbi reakciólépésben részt vesznek. Valószínű, hogy a nitrogénképződéshez vezető reakcióban (NO-SCR metánnal) a +3 formális oxidációs állapotú nitrogén atomot tartalmazó NO^+ vesz részt:



A felületi nitrát és a metán között lejátszódó reakció után [(13) egyenlet] az aktív helynek regenerálnia kell. Ez legkönnyebben egy Brönsted sav hellyel reagálva mehet végbe [(6) egyenlet], azaz éppen úgy, ahogyan az In^+ centrumok az RSSIE folyamatban kialakulnak (lásd 4.1.). Az $[\text{InO}]^+$ aktív hely végül az In^+ oxidálódásával regenerálódik, amihez az oxidálószer NO , vagy NO_2 lehet:



Az NO_2 az NO-SCR reakció intermediere. A NO reaktánsnak az NO-SCR reakció egy lépésében oxidálódnia kell. Az NO gázfázisban, szobahőmérsékleten molekuláris oxigénnel könnyen NO_2 -vé oxidálódik ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$), azonban a NO_2 képződés a hőmérséklet emelésével csökken és kb. 300 °C-on gyakorlatilag megszűnik. Ennek az oka, hogy a reakció N_2O_2 -re vezető elő-egyensúlyon keresztül játszódik le. ($\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$; $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$). Az NO-SCR reakció hőmérsékletén az NO gáz fázisban nem oxidálódik, oxidálódásához katalizátor szükséges. A H-zeolitok Brönsted-savas centrumai katalizálják az NO oxidációját NO_2 -vé (NO-COX reakció).

Az NO-SCR reakció sebesség meghatározó lépése a metán aktiválódása [(13) egyenlet]. Minél nagyobb az $\text{NO}^+/\text{NO}_3^-$ felületi képződmények keletkezéséhez vezető reakció [(12) egyenlet] sebessége, annál gyorsabbnak kell lennie a nitrogén képződésre vezető metán aktiválódásnak és az NO-SCR reakciónak. Az $\text{NO}^+/\text{NO}_3^-$ képződési sebességének növelését olyan promótorral érhetjük el, ami az NO_2 képződését, azaz az NO-COX reakciót gyorsítja. Ilyen a katalizátorba kis mennyiségben bevitt Co-oxid (előnyösen Co_3O_4 formában).^{12, 15} A promótor jelenlétében az NO-COX reakció nagyobb sebességgel játszódik le, mint a katalizátor Brönsted-savas helyein. Az NO_2 képződés felgyorsulása megnövelte a felületi nitrát képződés és metán aktiválódás sebességét.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak, hogy a KTIA_AIK_12-1-2012-0014 számú pályázati projekt támogatásával segítette jelen közlemény megszületését.

Hivatkozások

1. Rabo, J. A.; Pickert, P. E.; Stamires, D. N.; Boyle, J.E. *Actes Du Deuxieme Cong. Int. De Catal.* **1961**, 2055-2074.
2. Valyon, J. *Kémiai Közlemények* **1995**, 81, 85-137.
3. Mihályi, R. M.; Szegedi, Á.; Lónyi, F. *In Silica and Silicates in Modern Catalysis*, Halász, I., Ed., Transworld Research Network, Kerala, India, **2010**, 2013-255.
4. Mihályi, R. M.; Pál-Borbély, G.; Beyer, H.K.; Szegedi, Á.; Korányi, T. I. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, 98, 132-142.
5. Mihályi, R. M.; Lónyi, F.; Beyer, H.K.; Szegedi, Á.; Kollár, M.; Pál-Borbély, G.; Valyon, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 367, 77-88.
6. Kollár, M.; Mihályi, R. M.; Valyon, J. *In Silica and Silicates in Modern Catalysis*, Halász, I., Ed., Transworld Research Network, Kerala, India, **2010**, 171-185.
7. Kollár, M.; Mihályi, R. M.; Pál-Borbély, G.; Valyon, J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, 99, 37-46.
8. Taramasso, M.; Manara, G.; Fattore, V.; Notari, B. Patent FR 2429182, 1980.
9. Kollár, M.; Kolev, I.; Mihályi, R. M.; Mavradinova, V. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 393, 39-70.
10. Solt, H.; Lónyi, F.; Mihályi, R. M.; Valyon, J.; Gutierrez, L. B.; Miro E. E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19423-19430.
11. Mihályi, R. M.; Schay, Z.; Szegedi, Á. *Catal. Today* **2009**, 143, 253-260.
12. Lónyi F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Boix, A.; Gutierrez, L. B. *Appl. Catal. B-Env.* **2012**, 117, 212-223.
13. Lónyi, F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Decolatti, H.; Gutierrez, L. B.; Miró, E. *Appl. Catal. B* **2010**, 100, 133-142.
14. Hadjiivanov, K.; Saussey, J.; Freysz, J. L.; Lavalley, J. C. *Catal. Lett.* **1998**, 52, 103-108.
15. Lónyi, F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Boix, A.; Gutierrez, L. B. *J. Mol. Catal. A* **2011**, 345, 75-80.

Zeolites and catalysis: synthesis, modification and reactions

Functional groups in the strong electrostatic field within micropores of zeolites and zeolite analogue materials are favorable to activate molecules for reactions. The crystalline structure and the composition of the zeolite, the texture of the catalyst, and the functional groups within the micropores have to be tailored to attain the best catalytic effect in a reaction.

This paper presents an example for the generation of Ni-containing bifunctional BEA structured catalysts for selective hydroisomerization of heptane. It is shown that adsorption, acidic, and catalytic properties of BEA material can be adjusted by isomorphic substitution of Si by Al and/or B T-atoms. The preparation containing B in the framework, but no Al, was inactive in hydroisomerization and cracking, but was active in hydrogenolysis. However, the boron component modified the adsorption properties of the active Al-containing catalysts and, thereby, promoted their hydroisomerization activity.

For reactants having hindered diffusivity in micropores hierarchically ordered micro/mesoporous structure is preferable, permitting rapid transport of the reactants and products within the crystallites of the active material. The present study describes the preparation and catalytic properties of an MCM-22/MCM-41

composite, having hierarchical pore structure. The MCM-22 is a zeolite, having layered structure. The material was delaminated and was admixed to the synthesis mixture of ordered mesoporous silica material MCM-41. In the obtained composite catalyst the mesoporous MCM-41 had mesopores for rapid molecular transport and kept the delaminated zeolite layers apart. Nickel-containing bifunctional catalyst was prepared from the composite material and tested in the hydroconversion of toluene, 1,2,4-trimethylbenzene and heptane. The hierarchical pore structure favored the formation of *i*-heptane and *p*-xylene, respectively.

The selective catalytic reduction of NO (NO-SCR) by methane requires redox type active centers in the zeolites. By solid state reductive ion exchange (SSRIE) In-zeolite catalysts were prepared from NH₄⁺ and H-zeolites. It was shown that in the presence of InO⁺ species NO⁺ and NO₃⁻ surface pair species were generated when the catalyst was contacted with NO/CH₄/O₂/He mixture. These species could react with methane to give N₂, CO₂, and H₂O. The active surface species were formed from NO and NO₂. The NO₂ was formed in the catalytic reaction of NO and O₂. Latter reaction was initiated by Brönsted acid sites of the catalyst or by promoters, such as Co-oxide, introduced in the In-zeolite catalyst to enhance its NO-SCR activity.

Természetes és biológiai lebontható polimerek módosítása: kölcsönhatás, szerkezet, tulajdonságok

RENNER Károly^{a,b,*}, IMRE Balázs^{a,b} és PUKÁNSZKY Béla^{a,b}

^aMTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Polimer Fizikai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország

^bBME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műegyetem rakpart 3, 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A társadalom növekvő környezettudatossága az elmúlt évtizedekben egyre nagyobb hatást gyakorolt a törvényhozásra, kereskedelemre és az iparra, ezáltal pedig a kutatás-fejlesztésre.^{1,2} Hasonló folyamat figyelhető meg a műanyagiparban is. Mivel a biopolimerek felhasználása folyamatosan és növekvő mértékben bővül, így ezen anyagok tulajdonságainak feltérképezése is elengedhetetlen. Az alkalmazási területtől függően a "biopolimer" kifejezés többféleképpen értelmezhető. Az általánosan elfogadott meghatározás szerint ezek olyan polimerek, amelyek vagy megújuló forrásból állíthatók elő, vagy biológiai úton lebonthatók, esetenként mindkét kritériumnak megfelelnek. A biopolimerek a felhasználásukban rejlő lehetőségek és előnyök mellett néhány hátránnyal is rendelkeznek. A növekvő termelőkapacitások ellenére általában drágábbak a tömegműanyagoknál, míg tulajdonságaik gyakran elmaradnak a műanyag-feldolgozók, illetve felhasználók elvárásaitól. A piaci igények kielégítése érdekében tehát a biopolimereket többnyire módosítani kell. Társításuk különböző töltőanyagokkal, kis vagy nagy mólsúlyú polimerekkel és adalékokkal ígéretes módszer lehet a tulajdonságok javítására és speciális felhasználási területek követelményeinek kielégítésére.

Az MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézetének Polimer Fizikai Kutatócsoportja és a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Műanyag- és Gumiipari Laboratóriuma által létrehozott közös kutatócsoport fő kutatási területe szerkezet-tulajdonság összefüggések vizsgálata különböző heterogén polimer rendszerekben. Megfelelve a nemzetközi kutatási trendeknek, illetve különböző ipari felkéréseknek a Laboratórium több bio- vagy természetes alapú polimerekkel kapcsolatos projektet indított az elmúlt években. Ebben a közleményben a heterogén biopolimer alapú anyagokban a kölcsönhatás és szerkezet közötti kapcsolatokkal, valamint ezek fizikai és kémiai módosításával kapcsolatos eredményeinket mutatjuk be.

Számos eljárás ismert, amelyekkel a biopolimerek tulajdonságai az adott alkalmazási terület követelményeinek megfelelően alakíthatók. Ilyenek a lágyítás, a társítás töltő- vagy erősítőanyaggal, keverékek készítése más polimerekkel, vagy az ütésállósítás. Egy új polimer és az előállításához szükséges polimerizációs eljárás kifejlesztésével szemben a társítás egy relatíve gyors és olcsó eljárás kívánt tulajdonságú műanyag előállítására. A fentiek miatt a társításnak kiemelt szerepe lehet a biopolimerek versenyképességének javításában.

Töltő- és erősítőanyagok hozzáadása biopolimerekhez új biokompozitokat eredményez. Bár hagyományos, ásványi eredetű töltőanyagokat is alkalmazhatunk³ módosításra, a legtöbb tanulmány természetes lignocellulóz szálak, mint faliszt, szizál, len⁴ stb. és természetes vagy szintetikus polimerek társításával foglalkozik. A határfelületi kölcsönhatások kulcsszerepet játszanak a kompozit tulajdonságainak meghatározásában, befolyásolják egyrészt a kialakuló szerkezetet, másrészt a lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatokat⁵ is. Következésképpen a kutatások egyik fő célja a kölcsönhatások jellemzése és módosítása. Az adhézió jellege és erőssége is széles határok között változhat. A másodlagos erők legtöbbször gyenge kölcsönhatást eredményeznek, míg kapcsolóanyag alkalmazása kovalens kötést hoz létre a komponensek között.

A biopolimerek társítása más polimerekkel, vagyis keverékek készítése szintén alkalmas lehet kívánt tulajdonságok kombinációjával rendelkező új anyagok létrehozására. A célok különbözőek lehetnek az üvegesedési hőmérséklet (T_g) változtatásától a törési ellenállás vagy a hajlékonyság növeléséig, de a feldolgozhatóság vagy az optikai tulajdonságok javítása, esetleg az égésgátlás is lehet a fejlesztés szempontja. A keveréknek azonban mindig a kiindulási anyagéhoz hasonló vagy annál jobb tulajdonságokat kell kínálnia csökkentett költségek vagy magasabb hozzáadott érték mellett. Ha lehetséges, a kölcsönhatások a keverékekben még nagyobb szerepet játszanak, mint kompozitokban, mivel ezek határozzák meg a fázisok egymással való elegyíthetőségét, a határreteg vastagságát és tulajdonságait, valamint a keverék szerkezetét. Ennek következtében a kölcsönhatások megfelelő és lehetőleg mennyiségi jellemzése rendkívül fontos a keverékek tulajdonságainak előrejelzéséhez. A legtöbb polimer elegyíthetősége rossz, csak gyenge határfelületi adhézió alakul ki a komponensek között, így a keverékek tulajdonságai gyengék, ezért a gyakorlatban ritkán alkalmazzák ezeket megfelelő kompatibilizálás nélkül. Az adalék kompatibilizáló hatása legtöbbször erősebb kölcsönhatásokat és a diszperz fázis szemcseméretének csökkenését eredményezi, ami a mechanikai tulajdonságok javulásához vezet. A kompatibilizálás többféle módon érhető el. Nem-reaktív kezelés esetén amfifil komponenst, például blokk kopolimert adagolnak a keverékhez, amelynek egyik alkotója vagy blokkja a keverék egyik komponensével elegyíthető, míg a másik a keverék második komponensével. A biopolimerek azonban sokszor tartalmaznak funkciós csoportokat, ami lehetővé teszi reaktív kompatibilizálásukat. A módszerben számottevő lehetőség rejlik, mivel a szerkezet és a tulajdonságok

* e-mail: renner.karoly@ttk.mta.hu

széles tartományban viszonylag könnyen kontrollálhatók a kezelőszér, a keverék összetétele és a feldolgozási körülmények megfelelő megválasztásával.^{6,7} Ebben az esetben a kompatibilizálást elősegítő blokk szerkezet in situ alakul ki a keverék készítése során. Kompatibilizáló hatás elérhető funkciós csoporttal rendelkező polimer,^{8,9} vagy kis mólsúlyú vegyületek^{10,11} alkalmazásával vagy reaktív csoportok kialakításával^{12,13} az egyik komponens kémiai módosításán keresztül. Tipikus példa a polimer gyökös ojtása telítetlen savanhidriddel, ami szabad anhidrid vagy sav csoportot eredményez. A keményítő kompatibilizáláshoz gyakran használt reaktív polimer nagyszámú hidroxil csoportot tartalmaznak. Többek között anhidriddel ojtott polikaprolakton (PCL),¹⁴ politejsav (PLA)¹⁵ és poli(hidroxibutirát) (PHB)¹⁶ és keményítő keverékei készültek ilyen módon. Más funkciós csoportok, mint például epoxi⁹ vagy izocianát,¹⁷ szintén alkalmasak lehetnek biopolimer alapú rendszerek komponenseinek összekapcsolására.

A reaktív keverékek egy másik csoportját az egyik polimer szintézisével állítják elő a másik polimer jelenlétében. A gyűrűs észterek gyűrűnyitási polimerizációját (ROP) iniciálhatja olyan biopolimer hidroxil csoportja, mint például a keményítő,¹⁸ a dextrán¹⁹ vagy a részlegesen szubsztituált cellulóz acetát (CA).²⁰ A módszerrel blokk kopolimerek állíthatók elő a komponensek reaktív feldolgozása során. Számos kutatócsoport igazolta, hogy erősebb adhézió, megfelelő szerkezet és jobb mechanikai tulajdonságok érhetők el ezzel az eljárással.

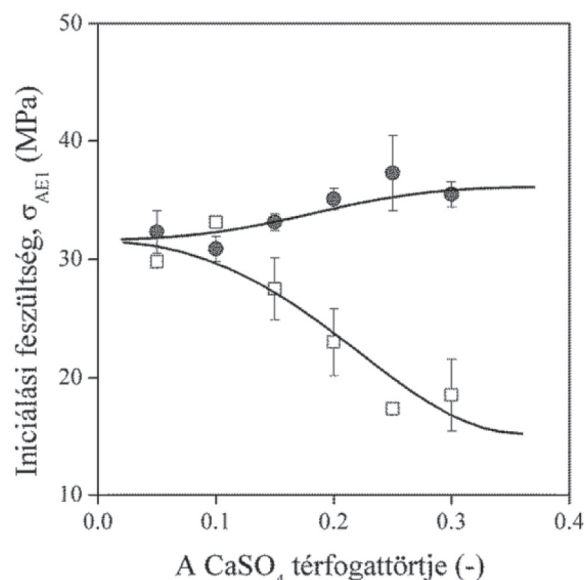
A bevezetőben említett okok miatt a biopolimerek a figyelem középpontjába kerültek, gyártásuk és felhasználásuk is folyamatosan bővül. Mint említettük, a társítás megfelelő módszer lehet a biopolimerek tulajdonságainak javítására. További vizsgálatok szükségesek azonban az így létrehozott heterogén rendszerek elegyíthetőség-szerkezet-tulajdonság összefüggéseinek meghatározására, ami a módosításban rejlő további lehetőségek kiaknázását biztosíthatja. A reaktív technológiák sokoldalúak, és segítségükkel hatékonyra válik a módosítás és kompatibilizálás. A biopolimerek kémiai szerkezete szintén alátámasztja a fenti megközelítés létjogosultságát. Az alapul szolgáló molekuláris folyamatok, a reakciók mechanizmusa, valamint hatásuk a makroszkopikus tulajdonságokra még nem tisztázott, így további kutatás szükséges ezen a területen.

2. Eredmények

2.1. Biopolimer alapú kompozitok

Kezeletlen és sztearinsavval kezelt CaSO_4 -ból politejsav (PLA) kompozitokat készítettünk és összehasonlítottuk tulajdonságaikat. Mivel hasonló összetételű kompozitok szerkezetét már korábban²¹ részletesen vizsgáltuk, a töltőanyagok felületi jellemzésére, a határfelületi kölcsönhatások és a deformációs mechanizmusok meghatározására helyeztünk nagyobb hangsúlyt. Eredményeink alapján kijelenthetjük, hogy a határfelületi adhézió mértéke a kezeletlen töltőanyagot tartalmazó kompozitokban kétszer nagyobb, mint azokban, amelyek a sztearinsavval felületkezelt töltőanyagot tartalmazták. Mindkét esetben a határfelületek elválását azonosítottuk domináló deformációs mechanizmusként. A felületek

elválásához szükséges feszültséget, az ún. iniciálási feszültséget akusztikus emisszió segítségével határoztuk meg. Az 1. ábra szerint a meghatározott mennyiség összetételüggése lényegesen különbözik a két töltőanyag esetében. Kezeletlen CaSO_4 esetén az elválásra jellemző feszültség kismértékben növekszik a töltőanyag-tartalommal.



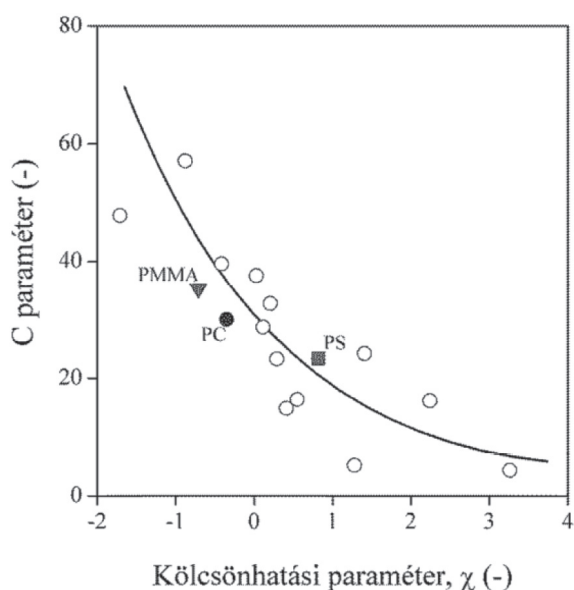
1. Ábra. Töltőanyag tartalom és felületkezelésének hatása PLA/ CaSO_4 kompozitok akusztikus emisszióval meghatározott elválási feszültségére; (●) kezeletlen, (□) felületkezelt töltőanyag.

Ezt a jelenséget korábban az átlapoló feszültségmezők kölcsönhatásával magyarázták,²² ami csökkenti a lokális feszültséget. A felületkezelés egyértelműen megkönnyíti az elválást. A jellemző feszültségek összetételüggése mindazonáltal nem magyarázható ennek az egy tényezőnek a hatásával, mivel a határfelületi kölcsönhatás erőssége azonos minden töltőanyag-tartalom esetén. Kimutattuk, hogy a lokális plasztikus deformáció nagyobb a felületkezelt részecskék környezetében, ami arra enged következtetni, hogy a sztearinsav beoldódik a polimerbe és megváltoztatja annak tulajdonságait. A sztearinsav lágyító hatása és a szemcsék közötti távolság változása egyaránt csökkenti az elváláshoz szükséges feszültséget, nagymértékben módosítva a makroszkopikus tulajdonságokat is. A kompozitok jellemzői egyértelműen a terhelés hatására kialakuló mikromechanikai deformációs folyamatoktól függenek: az elválástól és azt követő plasztikus deformációtól.

2.2. Biopolimer alapú keverékek

Teljes mértékben lebontható PLA keverékeket a csomagolóiparban és a mezőgazdaságban használnak, mivel a műszaki alkalmazások tartósabb és hosszabb élettartamú anyagokat igényelnek. Ennek következtében a politejsavat gyakran társítják műszaki műanyagokkal. A biopolimer keverékek jelentős környezeti előnyökkel rendelkeznek, mivel csökkentik a termékhez kapcsolódó széndioxid-kibocsátást. A felhasználási területnek megfelelő tulajdonságokkal rendelkező PLA alapú műszaki keverékek előállítása csak akkor lehetséges, ha a komponensek elegyíthetősége szabályozható és az elegyíthetőség-szerkezet-tulajdonság összefüggések ismertek. A fentieknek

megfelelően célunk a kölcsönhatások, a szerkezet és a tulajdonságok vizsgálata volt PLA és kereskedelmi polimer keverékeiben. Három különböző kémiai szerkezetű polimerrel [polisztirol (PS), polikarbonát (PC), poli (metil-metakrilát) (PMMA)] készült keverék mindegyikében heterogén szerkezet alakult ki, de különböző kölcsönhatások eredményeképpen egy nagyságrend különbség volt megfigyelhető a diszpergált cseppek méretében.²³ A komponensek közötti kölcsönhatásokat három különböző módszer segítségével határoztuk meg. A diszpergált cseppek mérete függ a kölcsönhatástól, oldószerfelvételi vizsgálatok alapján becsülhető a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter (χ), míg a szakítószilárdság mennyiségi elemzése is egy a kölcsönhatással arányos paramétert eredményez (C paraméter). Már korábban általános összefüggést állítottunk fel két a kölcsönhatást jellemző paraméter között (C és χ), a biopolimerekre meghatározott mennyiségek rendkívül jól illeszkednek erre az összefüggésre (2. ábra).

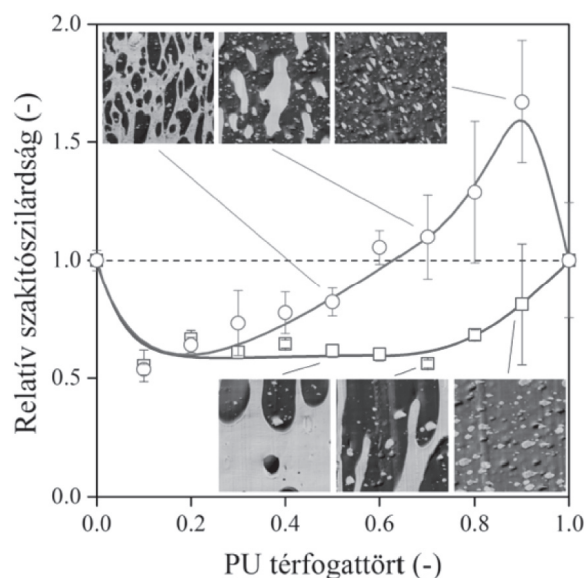


2. Ábra. Polimer keverék komponensi közötti kölcsönhatás (χ) és a keverékek mechanikai tulajdonságai (C paraméter) közötti összefüggés; (O) korábbi eredmények.^{24,25}

2.3. Reaktív módosítás

A PLA gyors fizikai öregedése az anyag ridegedéséhez vezet, aminek következtében az ütésállósága csökken. Ennek következtében számos vizsgálat célja a törési ellenállás javítása lágyítással vagy elasztomerek adagolásával. Bár a poliuretán (PU) elasztomerek kiváló mechanikai tulajdonságai, valamint a legtöbb polimerénél lényegesen jobb biokompatibilitásuk alkalmassá teszi őket orvosi felhasználásra is, eddig meglepően ritkán próbálták meg társítani őket politejsavval. Kísérleteinkben szegmentált poliuretán elasztomert kevertünk a PLA-hoz tulajdonságai javítása céljából. A keverék komponenseinek kompatibilizálását újszerű reaktív feldolgozási eljárással kíséreltük meg; a PU szintézisét a politejsav ömledékében végeztük. NMR vizsgálatok megerősítették, hogy az izocianát reagál a PLA hidroxil végcsoportjával, és PLA-b-PU kopolimer képződik. A karboxil végcsoportokon nem detektáltuk amid és acilurea csoportok képződését, ezek nem

reagálnak az izocianáttal. A politejsav/poliuretán reaktív és fizikai keverékeket különböző módszerekkel (mikroszkópia, rotációs viszkozimetria, termikus és mechanikai vizsgálatok) hasonlítottuk össze. A kétfajta keverék szakítószilárdsága lényegesen eltér. A 3. ábrán a keverékek relatív szakítószilárdságát ábrázoltuk a PU tartalom függvényében, amelyen az AFM felvételek a keverékek szerkezetét is mutatják. Kis PU tartalomnál a tulajdonságok nagyon hasonlóak, de jelentős mértékben eltérnek a felső összetételi tartományban. 90 v/v% összetételnél maximum jelentkezik. Az AFM kép a diszperz fázis finomabb eloszlását és egyfajta egymásba hatoló szerkezet kialakulását mutatja a reaktív keverékben. A szerkezet, a makroszkopikus tulajdonságok és a határfelületi kölcsönhatások mennyiségi elemzése egyaránt azt mutatta, hogy a reaktív feldolgozás hatékony és a szerkezet jól szabályozható a reaktív feldolgozás körülményeinek helyes megválasztásával. Eredményeink arra utalnak, hogy nagy PU tartalomnál szubmikronos szerkezet alakul ki a reaktív keverékekben, ami előnyösen befolyásolja azok tulajdonságait.



3. Ábra. Az összetétel PLA/PU elasztomer keverékek mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatása. Fizikai és reaktív keverék összehasonlítása. A szerkezet változása az AFM felvételeken követhető nyomon.; (□) fizikai (PLA/PU), (O) reaktív (PLA-b-PU) keverék.

Reaktív feldolgozást használtunk a cellulóz acetát (CA) belső lágyítására is. Számos tanulmány foglalkozik a CA és az ϵ -kaprolakton reaktív feldolgozásával, a végbemenő reakcióval, illetve az ojtott polimer szerkezetével, de a katalizátor-tartalom hatását a reakció mechanizmusára és a végtermék tulajdonságaira ritkán tárgyalják. Vizsgálataink során ϵ -kaprolaktonnal lágyított cellulóz acetátot állítottunk elő különböző katalizátor [ón(II)-bisz-(2-etilhexanoát)] koncentrációkkal. Eredményeink egyértelműen igazolták a katalizátor-tartalom kritikus szerepét az ojtási és homopolimerizációs reakciókban. Ez a tényező határozta meg az iniciálási időt és a reakció sebességét is. A reakció körülményeitől függően megállapítható egy optimális katalizátor-tartalom, ami nagy ojtási hatékonyságot és kisszámú, de hosszú elágazásokat eredményezett a CA főláncán, ami egyaránt előnyös feldolgozás és biodegradálhatóság szempontjából.

3. Kísérleti rész

PLA alapú biokompozitokat készítettünk felületkezelt és kezeletlen kalcium-szulfát töltőanyagokkal széles összetételi tartományban. A töltőanyag szemcseméret eloszlását fényszórás, míg felületi jellemzőit inverz gázkromatográfia segítségével határoztuk meg. A komponenseket kétszágas keverő extruderen homogenizáltuk, majd a kompozitokból szabványos próbatesteket fröccsöntöttünk. A kalcium-szulfát felületkezelésére használt és a töltőanyag felületén megkötődött sztearinsav mennyiségét a feldolgozás előtt és a kompozitban diffúz reflexiós infravörös spektroszkópiával (DRIFT) határoztuk meg. A kompozitok mechanikai tulajdonságait szakító- és törési vizsgálatokkal jellemeztük. A határfelületi adhézió erősségét modellszámítás segítségével mennyiségileg is meghatároztuk. A mikromechanikai deformációs folyamatokat az akusztikus emisszió (AE) és a térfogati deformáció (VOLS) mérésével jellemeztük. A szerkezetet, valamint a deformációs folyamatokat pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével elemeztük.

A PLA fizikai és reaktív keverékei belső keverőben készültek és abban végeztük a cellulóz acetát ojtását is. A keverékekből lapokat préseltünk a további vizsgálatokhoz. A PLA-t több polimerrel [polisztirol, polikarbonát, poli(metilmetakrilát), poliuretán)] társítottuk, a cellulóz acetátot ε -kapolakton ojtásával lágyítottuk. A PLA keverékekben kialakuló kölcsönhatásokat az oldószerfelvétel mérésével jellemeztük. Meghatároztuk a keverékek üvegesedési hőmérsékletét és reológiai tulajdonságait. Szilárd fázisú ^1H mágneses magrezonancia spektroszkópiát alkalmaztunk a cellulóz-acetát és PLA ojtott és blokk kopolimerek kémiai szerkezetének meghatározására. A keverékek szerkezetét SEM és atomerő-mikroszkópia segítségével vizsgáltuk. A mechanikai tulajdonságokat szakító vizsgálatokkal jellemeztük.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA K 101124, PD 112489), valamint a FORBIOPLAST (212239) FP7 keretprogram valamint a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj anyagi támogatásáért.

Modification of natural and biodegradable polymers: interactions, structure, properties

The increasing environmental awareness of the society has become an important factor in recent decades affecting legislation, commerce and industry as well as research and development to a great extent. The same trend can be observed in the polymer industry as well, in which the production and use of biopolymers increases continuously with a very high rate. Accordingly all information on these materials is very important.

The investigation of interactions, structure and properties of various polymer based heterogeneous systems is the main area of expertise of the Polymer Physics Research Group at the Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, HAS and the associated Laboratory of Plastics and Rubber Technology at the Budapest University of Technology and

Hivatkozások

- Jiang, L.; Zhang, J. In: Kutz M, editor. *Applied Plastics Engineering Handbook*. Oxford; 2011. p. 145-158.
- Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. *J Polym Environ* **2002**, *10*, 19-26.
- Imre, B.; Keledi, G.; Renner, K.; Móczó, J.; Murariu, M.; Dubois, P.; Pukánszky, B. *Carbohydr Polym* **2012**, *89*, 759-767.
- Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. *J Polym Environ* **2002**, *10*, 19-26.
- Faludi, G.; Link, Z.; Renner, K.; Móczó, J.; Pukánszky, B. *Mater Design* **2014**, *61*, 203-210.
- Zhang, J.-F.; Sun, X. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1446-1451.
- Yao, M.; Deng, H.; Mai, F.; Wang, K.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q. *Expr Polym Lett* **2011**, *5*, 937-949.
- Huneault, M.A.; Li, H. *Polymer* **2007**, *48*, 270-280.
- Juntuek, P.; Ruksakulpiwat, C.; Chumsamrong, P.; Ruksakulpiwat, Y. *J Appl Polym Sci* **2012**, *125*, 745-754.
- Jang, W.Y.; Shin, B.Y.; Lee, T.J.; Narayan, R. *J Ind Eng Chem* **2007**, *13*, 457-464.
- Yao, M.; Deng, H.; Mai, F.; Wang, K.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q. *Express Polym Lett* **2011**, *5*, 937-949.
- Shin, B.Y.; Jang, S.H.; Kim, B.S. *Polym Eng Sci* **2011**, *51*, 826-834.
- Gao, H.L.; Hu, S.; Su, F.H.; Zhang, J.; Tang, G.N. *Polym Compos* **2011**, *32*, 2093-2100.
- Avella, M.; Errico, M.E.; Laurienzo, P.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; Rimedio, R. *Polymer* **2000**, *41*, 3875-3881.
- Li, H.; Huneault, M.A. *J Appl Polym Sci* **2011**, *122*, 134-141.
- Liao, H.-T.; Wu, C.S. *Des Monomers Polym* **2007**, *10*, 1-18.
- Zeng, J.-B.; Jiao, L.; Li, Y.-D.; Srinivasan, M.; Li, T.; Wang Y.-Z. *Carbohydr Polym* **2011**, *83*, 762-768.
- Dubois, P.; Krishnan, M.; Narayan, R. *Polymer* **1999**, *40*, 3091-3100.
- Dubois, P.; Narayan, R. *Macromol Symp* **2003**, *198*, 233-243.
- Vidéki, B.; Klébert, Sz.; Pukánszky, B. *Eur Polym J* **2005**, *41*, 1699-1707.
- Molnár, K.; Móczó, J.; Murariu, M.; Dubois, P.; Pukánszky B. *Express Polym Lett* **2009**, *3*, 49-61.
- Pukánszky, B.; Vörös, G. *Polym Compos* **1996**, *17*, 384-392.
- Imre, B.; Renner, K.; Pukánszky, B. *Express Polym Lett* **2014**, *8*, 2-14.
- Fekete, E.; Pukánszky, B.; Peredy, Z. *Angew Makromol Chemie* **1992**, *199*, 87-101.
- Pukánszky, B. *Composites* **1990**, *21*, 255-262.

Economics (BME). Following the international trends in polymer science and industry, several projects related to biopolymers and other bio-based materials have been started at the Laboratory in recent years.

We compared PLA composites containing uncoated and stearic acid coated CaSO_4 . Our results showed that interfacial adhesion is twice as strong in composites prepared with the uncoated particles than in those containing the coated filler. Debonding was found to be the dominating micromechanical deformation process in both cases. The initiation stress (σ_{AE}) required to the separation of the phases at the interface was determined with the help of acoustic emission measurements. Composition dependence of σ_{AE} as presented in Fig. 1, differs considerably for the two types of fillers.

The study of interactions, structure and properties in the blends of PLA with three commercial thermoplastics having different chemical structures showed that all three blends have heterogeneous structure, but the size of the dispersed particles differs by an order of magnitude indicating dissimilar interactions for the corresponding pairs. We estimated component interactions with three different methods, the determination of the size of the dispersed particles, the calculation of the Flory-Huggins interaction parameter (χ) from solvent absorption and the quantitative evaluation of the composition dependence of tensile strength (parameter C). A general correlation was established between interactions and the mechanical properties of the blends as shown in Fig. 2.

The rapid physical ageing of PLA results in a brittle material with limited impact resistance, thus numerous studies aim to improve this property by either plasticization or blending with various elastomers. Although polyurethane (PU) elastomers possess excellent mechanical properties and their outstanding biocompatibility allows their use in biomedical applications, these polymers are surprisingly rarely considered for the modification of PLA. Our goal was to improve the properties of PLA by blending with a segmented polyurethane elastomer. In order to compatibilize the components, an innovative reactive processing was developed for the coupling of the phases. The synthesis of PU was carried out in the poly(lactic acid) melt. The ratio of isocyanate and

active hydrogen containing groups was optimized based on the evaluation of melt viscosity during processing and tensile testing. As confirmed by NMR measurements, the isocyanate reacts with the hydroxyl end-groups of PLA resulting in the formation of PLA-b-PU copolymers. The formation of amide and acylurea groups was not detected at the carboxyl end of the chain. Poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing and physical blending were characterized using various techniques including microscopy, rotational viscometry, thermal and mechanical measurements. The comparison of the compatibilized reactor and the conventional physical blends clearly showed the benefits of reactive processing. Tensile strength differs considerably for the two kinds of polymers. This property is plotted against PU content in Fig. 3 together with representative AFM micrographs showing the structure of the blends. Properties are very similar at small PU content and differ considerably at the upper end of the composition range with a maximum at 90 vol% PU content. The finer distribution of the dispersed phase and some kind of interpenetrating network structure is shown by AFM micrographs recorded on the reactive blends. Morphology, macroscopic properties and the quantitative estimation of interfacial interactions all prove that reactive processing was effective and both the structure and the interfacial adhesion of the components improved as an effect. Our results also indicated the development of a submicron structural formation which positively influenced properties at large PU contents.

Nanoléptékű felületmódosítás kisnyomású plazmával és plazma-immertiós ionimplantációval: az összetétel és kémiai szerkezet jellemzése XPS módszerrel

MOHAI Miklós*, TÓTH András és BERTÓTI Imre

Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet,
Magyar tudósok körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Aszerkezeti és funkcionális anyagok kedvező tömbi jellemzői nem mindig párosulnak kívánatos felületi tulajdonságokkal ezért azok felületét célirányosan módosítják a felhasználás követelményeinek mind tökéletesebb mértékű kielégítésére. A módosítás történhet a tömbtől eltérő összetételű réteg felvitelével, vagy az anyag összetételének és szerkezetének módosításával. Mindkét módszer világszerte intenzíven kutatott terület és hazai iskolái is kiépültek.^{1,2} Ismeretes, hogy a felhasználás szempontjából lényeges tulajdonságokat gyakran elegendő, ha a felület legkülső, néhány 1 – 100 nanométeres rétegében alakítjuk ki. A jelen közleményben összefoglalt kutatásaink, ezért is, kizárólag erre a mérettartományra korlátozódnak. A tervezhető módosítás nem nélkülözheti a megváltozott felület atomi szintű kémiai szerkezeti jellemzését, mely meghatározó jelentőségű az egyéb fizikai (elektromos, optikai), biológiai (nedvesedési, aktivitási, kompatibilitási) és mechanikai (keménységi, súrlódási, kopási) tulajdonságok kialakításában.

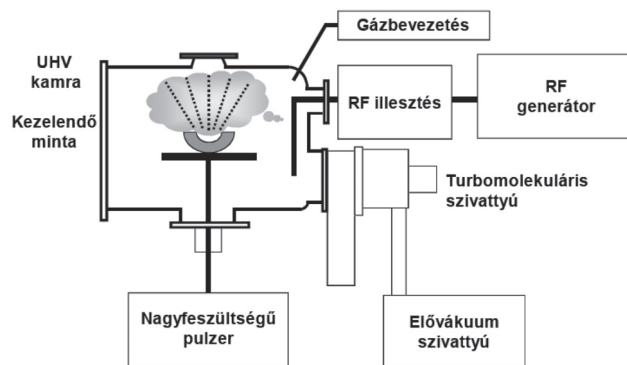
Jelen közleményben, mindenek előtt a kémiai technológiai gyakorlatban kevésbé elterjedt, és gyakorta a „fizikai technológiák” közé sorolt, felületmódosítási módszerek elvét¹ és az általunk leggyakrabban alkalmazott minősítő módszert,^{3,4} a röntgen-fotoelektron spektroszkópiát (XPS) mutatjuk be. Továbbá ismertetjük a kisnyomású plazmák aktiválással segített rétegnövesztéssel, valamint a plazmában keltett ionok implantációjával módosított felületek kialakítása és vizsgálata terén az elmúlt mintegy másfél évtizedben végzett, és a jelenleg is folyó kutatásaink eredményeit. A világszerte folyó kutatások kapcsolódó eredményeinek felsorolása meghaladja a jelen cikk kereteit, de a nemzetközi folyóiratokban publikált több mint 30 közleményünkben azok nagy számban megtalálhatók.

2. A felületmódosítás alkalmazott módszerei

2.1. Plazma immertiós ionimplantáció

A plazma immertiós ionimplantáció (*plasma immersion ion implantation*, PIII, vagy PI³) során a céltárgy-munkadarab körül rádiófrekvenciás energiaközléssel kisnyomású plazmát hozunk létre, melyre nagyfeszültségű, 30 – 50 kV-os egyenáramú impulzusokat szuperponálunk, úgy hogy a munkadarab képezze a negatív pólust. Ezáltal a plazmában lévő pozitív ionok — a katódtérben felgyorsulva — becsapódnak az céltárgy felületébe, azaz ionimplantáció megy végbe. Mivel a plazma viszonylag egyenletesen veszi körül a munkadarabot, a bonyolult, szabálytalan

alakú tárgyak is egy műveleti lépésben, minden oldalukon egyenletesen felületkezelhetők (1. ábra).



1. Ábra. A plazma immertiós ionimplantációs berendezés vázlata.

A hagyományos alkalmazások kezdetben szinte kizárólag a fém szerkezeti anyagok felületmódosítására (szerszámpipar, autópipar, repülőgépgyártás, hadipipar) irányulnak, pl. ausztenites acélok nitridálása, kemény, kopásálló felületi réteg kialakítása céljából. A módszert azonban nemfém anyagok, közöttük polimerek felületmódosítására a világban az első között adaptáltuk, legelőször az ultranagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) mechanikai tulajdonságai jelentős javítására.

2.2. Plazmák aktiválással leválasztott rétegek

A plazmával aktivált kémiai gőzfázisú leválasztási módszerek (plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD, vagy plasma activated chemical vapour deposition, PACVD) során a reakciót kisnyomású (nem egyensúlyi) plazmával aktiváljuk. A lejátszódó folyamatok mechanizmusa és kinetikája igen összetett.

A plazmának kétféle hatása van a leválasztás során: egyrészt megváltoztatja a gázösszetételt ionok, gerjesztett molekulák, gyökök, stb. képződése útján, másrészt megváltoztatja a felületi reakció kinetikai viszonyait a fellépő kis energiájú ionbombázással. Mindkét hatás csökkenti a szükséges leválasztási hőmérsékletet és növeli a réteg adhézióját.

A másik alkalmazott módszernél, a plazmák porlasztásánál a target anyagából építjük fel a réteget. A mágneses térrel is segített, ún. magnetronos porlasztást¹ gyakran a fizikai rétegnövesztések közé sorolják. Mint látni fogjuk, a szén alapú rétegek növesztésénél mi a porlasztást kombináltuk a PACVD módszerrel és így növesztettünk gyémánszerű szén rétegeket, egyidejűleg több atomféleséggel adalékolva.

* Tel: 1 382 6556, e-mail: mohai.miklos@ttk.mta.hu

2.3. Atomi mélységű felületmódosítás plazmából

A plazmás felületmódosítás széles körben alkalmazott eljárás, amelynek során a plazmában keletkező pozitív és negatív ionok, gyökök, gerjesztett részecskék, elektronok és fotonok lépnek kölcsönhatásba a szilárdtestek felületével.

A módszer kiterjedt alkalmazását hatékonysága mellett a kezelési paraméterek nagy szabadsági foka is indokolja. Változtathatók pl. az olyan paraméterek, mint az alkalmazott gáz típusa, elegyek esetén gázösszetétel, nyomás, áramlási sebesség, kezelési idő, a gerjesztés típusa (egyenáram, váltóáram), frekvencia (rádióhullámú (RF) vagy mikrohullámú (MW) tartomány), feszültség és mágneses tér egyidejű alkalmazása.

A szén alapú nanoanyagok módosítása szempontjából a leglényegesebb az, hogy a kezelő plazma ionok energiája és dózisa pontosan, szabályozottan változtatható, lehetőséget adva arra, hogy a kezeléseket a felület legkülső, akár 1 – 2 monorétegre korlátozzuk.

A kezelés, hasonlóan a PIII módosításhoz, megváltoztatja a felület összetételét, kötésszerkezetét, nedvesedési és adhéziós tulajdonságait, kémiai reaktivitását, fehérje- és sejtmegekötő képességét, biokompatibilitását, stb., és lehetőséget nyújt a különféle heteroatomok (nitrogén, halogének), illetve funkciók csoportok bevitelére.

2.4 A módosított felület kémiai-szerkezeti vizsgálata röntgen-fotoelektron spektroszkópiával

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), mint ismeretes, egyszerre szolgáltat minőségi, mennyiségi és kémiai állapot (oxidációfok, szomszéd atomok elektronegativitása, stb.) információkat.^{3,4} A kémiai állapottól függően a törzselektronok kötési energiája is változik, és így az XPS spektrumban 0,2 – 10,0 eV nagyságrendű eltolódások jelentkeznek.

Még pontosabb eredményeket kapunk, ha figyelembe vesszük az Auger elektronok (a fotoionizáció során létrejött belső ionok relaxációjakor kilépő elektronok) eltolódását is. Egy fotoionizációs spektrumvonal kötési és egy Auger vonal kinetikus energiáját két dimenzióban való ábrázolása jelentősen segíti az elektronszerkezet tanulmányozását. Az azonos típusú vegyületek a kétdimenziós ábra azonos területére esnek, ezáltal a kémiai analógiák nagy bizonyossággal megállapíthatók.⁵⁻⁷

Az XPS felületérzékeny analitikai módszer, köszönhetően az elektronok kis közepes szabad úthosszának (*inelastic mean free path*, IMFP) a mért mintában, ami különösen alkalmassá teszi nanoméretű rétegek vizsgálatára. A mért intenzitás adatok minden esetben érzékenyek a minta mélységi inhomogenitásra és a felület geometriájára.

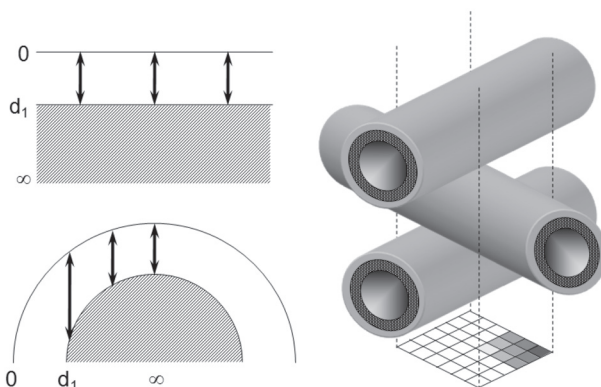
A leggyakrabban használt modell a „végtelen vastag homogén minta”, amely a vizsgált anyag elemi összetételét szolgáltatja. Inhomogén, sík minták (pl. módosított

nanorétegek) esetén az eredmény nem reális, csak közelítő információt ad az összetevők relatív mennyiségéről.

A nanoskálán tudatosan módosított sík vagy görbült felületű minták pontos összetételi jellemzése lényegesen komplexebb kiértékelést igényel. Ehhez szükséges programot (XPS MultiQuant) dolgoztunk ki, és azt mintegy két évtizede fokozatosan tovább fejlesztjük.⁸⁻¹⁰

Ismert összetételű vékony rétegek esetén vastagságuk könnyen kiszámítható. Görbült felületű mintáknál azonban a rétegek látszólagos (az elektron analizátor irányából megfigyelt) vastagsága pontról-pontra változik a felület mentén. Ha a sík modellt alkalmazzuk ezekre a mintákra, ez a rétegek vastagságának jelentős túlbecsléséhez vezet.

Gömbhöz és hengerhez hasonló részecskékből álló minták sok esetben előfordulnak a gyakorlatban. A számításokhoz a gömb vagy henger keresztmetszetét szegmensekre osztjuk és minden szegmenshez külön-külön kiszámítjuk az intenzitást, majd a vetületek területeivel súlyozott intenzitásokat összegezzük (2. ábra).⁹



2. ábra. A réteg látszólagos vastagsága sík minta esetén a felület minden pontján azonos, görbült minta esetén változó. Nanocső halmaz esetén az emittált elektronok több soron is áthatolhatnak. A keresztező csövek minden pontján más és más a rétegek látszólagos vastagsága és azok kombinációja.

Nanocsövek esetén nem alkalmazható az említett henger modell sem: nanocsöveknél nincs „tömbi” vastagságú anyag, mivel a cső fala általában elég vékony ahhoz, hogy a fotoelektronok áthatoljanak rajta (2. ábra).¹⁰ A nanocsövek összetételének jellemzésére elsőként speciális modellt fejlesztettünk ki, amely figyelembe veszi a számos, egymáson véletlenszerűen elhelyezkedő nanocső sorokból (kazalból) származó XPS intenzitást. A modell alkalmazható módosított felületű csövek, mind pedig a rájuk leválasztott rétegek esetén is.¹⁰

Amennyiben kémiai állapotok meghatározását és a mennyiségi elemzést következetesen, együttesen hajtjuk végre (minden komponenshez megfelelő mennyiségű és kémiai állapotú partner), akkor a vizsgált rendszerről alkotott kémiai-szerkezeti kép megbízhatóságát jelentősen növeljük, amint ezt, többek között a grafén felületmódosítása kapcsán bemutattuk.¹¹

3. A módosított felület széleskörű jellemzése

3.1. PIII módszerrel módosított polimerek

A polimerek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, ugyanakkor felületük jellemzői sok felhasználási területen koránt sem optimális. Alkalmazásuk szerkezeti anyagként valamint ortopédiai célra, például csípőízületek vápájaként a mechanikai, köztük is a keménységi és kopási tulajdonságok javítását igényli. Az egyre bővülő további orvos-biológiai alkalmazások területén egyéb tulajdonságai, pl. nedvesedés, bioinertség vagy éppen bioaktivitás, kialakítása is előtérbe kerülnek. Mind ezen tulajdonságok tervezett módosításának lehetőségét kutattuk a PIII módszer segítségével. Kísérleteink döntő hányadát az ultranagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) végeztük, amit az ízületi endoprotéziskénti alkalmazás motivált (3. ábra). Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk a N_2 , He és H_2 plazmából végzett implantáció követően, továbbá széleskörűen tanulmányoztuk az N_2^+ implantáció módosító hatását.¹²⁻¹⁴



3. Ábra. Nitrogén plazma immerziós ionimplantációval kezelt polietilén csípőízületi endoprotézisek. A középső darab kezeletlen.

A 20 – 30 kV gyorsító feszültséggel és $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dózissal implantált N_2^+ , He^+ és H_2^+ ionok hatását Raman spektroszkópiával vizsgálva megállapítottuk, hogy a kezeletlen minta $-CH_2-$ láncra jellemző sávok intenzitása lecsökken és 785 nm-es gerjesztésnél, mindhárom kezelés után azonos helyen jelenik meg a hidrogén tartalmú amorf szén (a-C:H) két széles sávja, 1341 cm^{-1} -nél a D és 1527 cm^{-1} -nél a G sáv. Viszont 488 nm-es gerjesztésnél kimutattuk, hogy a He^+ implantált minta grafitos jellege megnőtt.¹²

Elsőként végeztünk szisztematikus vizsgálatokat a nanomechanikai tulajdonságok javítása szempontjából előnyösnek ítélt N_2^+ PIII módosítás paraméterei hatásának tanulmányozására.^{12,13,15,16} Széles, 15 – 30 kV energia- és $1 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dózis-tartományban végeztünk kezeléseket, melyekhez, a gyakorlati felhasználás lehetőségét szem előtt tartva, az ortopédiai implantátumok céljára használt szemikristályos UHMWPE (GUR 4150 HP) anyagból készítettük a mintákat. XPS vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a felület legkülső 5 – 8 nm vastag rétegébe mintegy 13 – 20 atom % N és hasonló mennyiségű O épül be. Az N1s és O1s spektrumokat analizálva megállapítottuk, hogy mindkét atomféleség döntően három különböző kémiai állapotban van jelen, melyek megbízható azonosítását a szén-módosulatok kezelésénél tárgyaljuk. Rutherford

visszaszórás és Rugalmasan kilökött magok (RBS-ERDA) vizsgálatával kimutattuk, hogy a felületi réteg hidrogén tartalma egyidejűleg lényegesen lecsökken.^{12,13,15,16}

A mechanikai tulajdonságok vizsgálatánál, dinamikus nanoindentációval kimutattuk, hogy a felület keménysége a 15 – 30 kV tartományban szuperlineárisan változik az implantáció energiájával és a $0 - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dózis-tartományban lineárisan változik az iondózissal. A keménység növekedése a legnagyobb energiájú — legnagyobb dózisu — kezelés után a kiindulási érték négyszeresére nőtt 100 nm mély indentációnál. Még nagyobb, mintegy ötszörös növekedést mértünk a felület külső rétegében, amikor az indentációt 50 nm-re korlátoztuk.¹⁷

A kopásra jellemző karcolás dózisfüggésének vizsgálata $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ értéknél minimumot mutat, mind a 30, mind a 24 kV-os implantáció esetén. Összevetve a kezeletlen mintáival, mintegy négyszeres csökkenést találtunk, ami a kopásállóság hasonló mértékű növekedésére utal.¹⁷ Mindezek alapján, és figyelembe véve a perspektivikus gyakorlati hasznosítást csípőprotézisek vápájának kezelésére, az eljárást szabadalmaztattuk.¹²

Hasonló típusú kezeléseket alkalmaztunk nagy értékű műszaki műanyagok ($PTFE+N_2$, $PET+He$, $PA6+N_2$, $PC+N_2$) különböző felületkémia és nanomechanikai tulajdonságok javítása céljából.^{13,16,18-21}

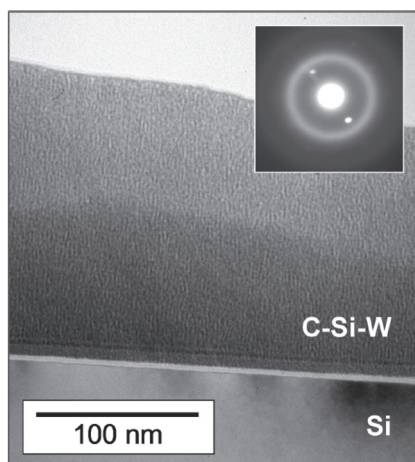
3.2. Plazmából leválasztott gyémántszerű (N, Si, Cr, W)-adalékolt szénrétegek

A modern műszaki gyakorlatban egyre szélesebb körben használnak szén-bázisú vékony rétegeket, kezdetben döntően a felület mechanikai tulajdonságainak javítására, napjainkban viszont a biológiai alkalmazások (pl. sztentek bevonása) kerültek előtérbe. Az elmúlt mintegy másfél évtizedben kiterjedten foglalkoztunk szén-alapú 50 – 500 nm vastag nanorétegek növesztésével egyenáramú (DC) vagy rádiófrekvenciás (RF) gerjesztésű plazma felhasználásával. Új, a széleskörű, az irodalmi ismereteken túlmutató kedvező tulajdonságok kialakítása céljából, a rétegeket különböző heteroatomokkal, nitrogénnel és szilíciummal, egyes esetekben krómmal és volfrámmal is adalékoltuk. A rétegek növesztése során felhasználtuk a nagy nitrogéntartalmú CN_x rétegek előállításához kialakított kísérleti berendezéseket^{20,22,23} és a szén porlasztása kapcsán nyert ismereteket. Kimutattuk, hogy a N_2 plazmában végzett porlasztáskor $(CN)_2$ képződik, ami döntő szerepet játszik a rétegek kialakulásánál.^{24,25} Rámutattunk, hogy az XPS-el kimutatott kémiai eltolódások alapján a CN_x rétegekben legalább három C–N kötéstípus valószínűsíthető.^{6,20,22,23,26}

Amorf szén (a-C), vagy hidrogén tartalmú (a-C:H) rétegeket Ar gázhoz kevert CH_4 , továbbá adalékolt a-C-Si, a-C-Si-O és a-C-Si-N rétegeket, tetrametil-szilán (TMS), hexametildisziloxán (HMDSO) és hexametildiszilazán (HMDSA) illékony prekursorokból szintetizálva növesztettünk.²⁷⁻³⁰ A gerjesztéshez speciális (elektron-ciklotron-hullámrezonancia, ECWR) RF plazma-ágyút használtunk. Az áramló gáz össznyomása 0.1-0.6 Pa volt.

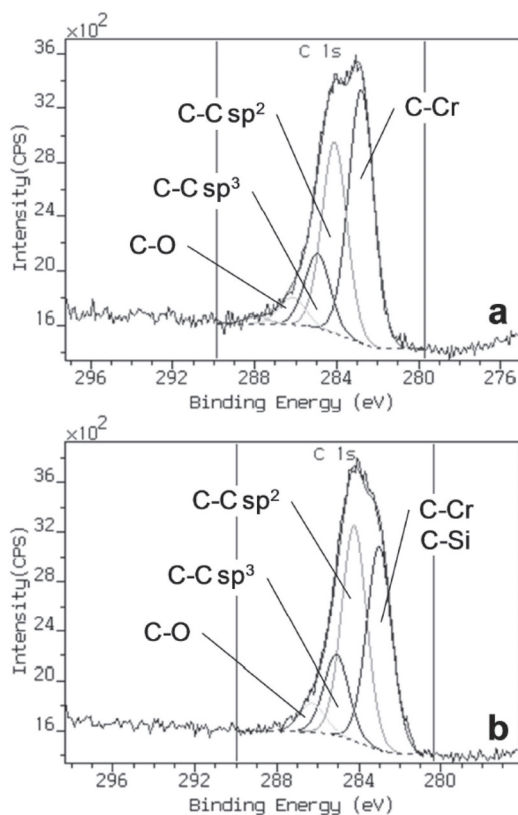
A plazmás (magnetronos) porlasztás esetén, egyidejűleg két targetet, az a-C-Si-Cr rétegeknél szén és króm, a-C-

Si-W rétegeknél pedig szén és Si-W kompozit targeteket porlasztottunk Ar^+ vagy N_2^+ ionokkal.^{7,30} Egyes kísérleteknél a szilíciumot TMS prekuzorral vittük be (kombinált PVD-PACVD szintézis).



4. Ábra. Az a-C-Si-W film keresztmetszetének elektronmikroszkópos és elektrondiffrakciós képe (23 atom % Si, 24 atom % W).

A vizsgálatok céljára célszerűen polírozott Si-egyikristálylapkák felületére deponáltuk a rétegeket. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálataink szerint a rétegek kristályszerkezete döntően amorf, viszont a 23 atom % Si és 24 atom % W tartalmú rétegekben 2 – 5 nm-es klaszterek mutathatók ki¹⁸ (4. ábra).

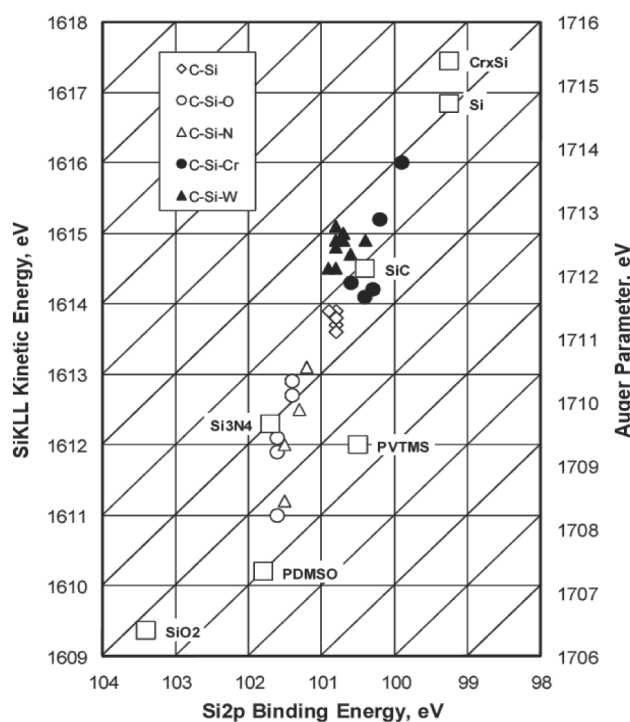


5. Ábra. A C 1s vonal alakja és a különféle kémiai állapotok: (a) C-Cr (46,8 atom %) és (b) C-Si-Cr (23,4 % Si és 6 % Cr)

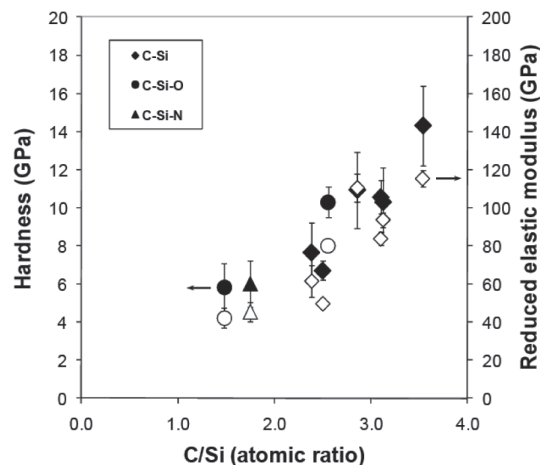
A kémiai szerkezet vizsgálata során megállapítottuk, hogy mind a N, mind a Si kovalens kötések képez a C mátrixban.

Nitrogén (és oxigén) jelenlétében a stabilisabb Si-N (és Si-O) kötések is kialakulnak.^{7,33} Cr és W adagoláskor fémkarbid-szilicid vegyes kötések is létrejönnek, amit a C 1s spektrumok (5. ábra), valamint a Si(KLL) Auger- és a Si 2p elektron-vonalak együttes eltolódása alapján mutattunk ki^{7,30} (6. ábra).

Kapcsolatot mutattunk ki a rétegek összetétele kötősszerkezete elektronszerkezeti jellegzetességei és nanomechanikai tulajdonságai között. A PACVD a-C-Si(O,N) rétegek keménysége a C/Si atomarány 1.5 – 3.7 közötti növekedésével, 4 – 15 GPa között,³⁴ míg a porlasztott a-C-Si-W rétegeké, a W tartalom 0 – 50 atom % közötti növelésekor, 11 – 18 GPa között változik (7. ábra). Kimutattuk továbbá, hogy az a-C-Si rétegek karcolással szemben mutatott ellenállása és kötése a hordozóhoz W adalékolással lényegesen növelhető.⁷



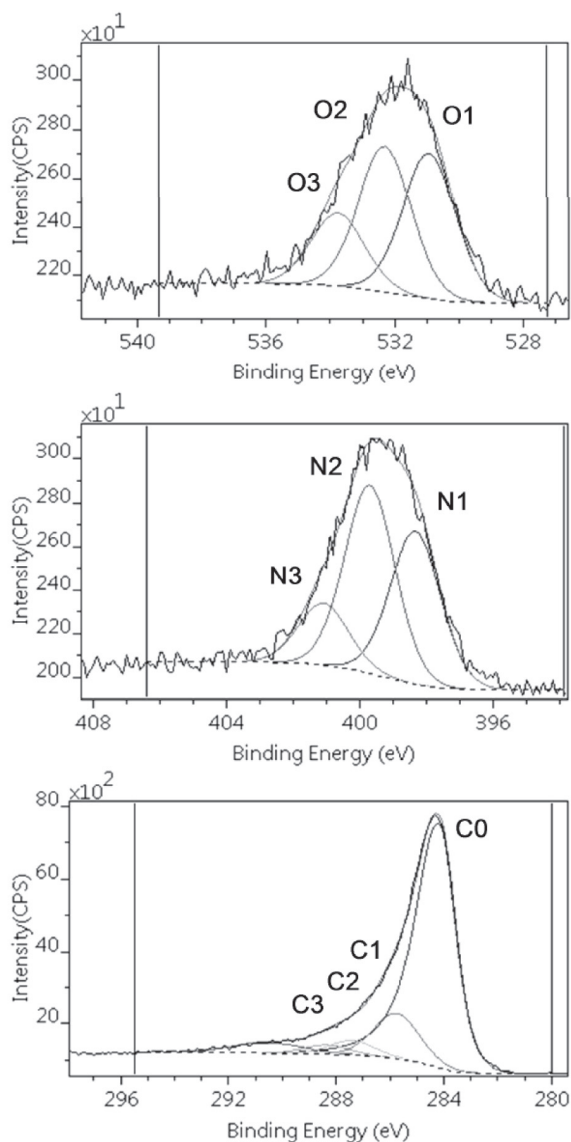
6. Ábra. A szilícium kémiai állapotainak helyzete az Auger-paraméter ábrán.



7. Ábra. A C-Si, C-Si-N és C-Si-O amorf filmek keménysége és redukált elastikus modulusa a C/Si atomarány függvényében.

3.3. Atomi mélységben módosított szén-módosulatok: nanocsövek, grafénoxid, grafén

A szén alapú, jól rendezett szerkezetű nanoanyagok különleges fizikai-kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően számos ígéretes alkalmazás előtt állnak, mint például szerkezeti anyagok, téremissziós források vagy gyógyszer vivőanyagok.^{35,36} A legtöbb alkalmazás megköveteli az ilyen típusú anyagok felületének valamilyen módosítását: a felületi csoportok befolyásolják a nedvesítést, a savas-bázikus tulajdonságokat, stb. A reaktív felületi csoportok szükségesegek a további módosítók, pl. bioaktív molekulák kapcsolódásához is.



8. Ábra. A nitrogén plazmakezelt grafén különféle kémiai állapotokra bontott O1s, N1s és C1s spektrumai.

A szénelapú anyagok közül a többfalú szén nanocsövek,³⁵ a többretegű grafén³⁵⁻³⁷ és az egyrétegű grafén oxid³⁵ felületmódosítását vizsgáltuk kisnyomású nitrogén plazmakezelés során. Az eredményeket összevetettük a grafén síkokból álló, a bázislap szerint pontosan orientált grafít egykristály (HOPG) kezelésekor kapott változásokkal.

Minden szénelapú nano-anyag felülete eredményesen módosítható a kisnyomású plazmával. Már 10 perces kezelés 4 – 10 atom % nitrogén beépülését eredményezi.

A nitrogén valamennyi kezelt mintában három kötésiállapotban (1. táblázat) épül be: piridin (N1) és pirrol (N2) szerkezetű gyűrűbe, valamint a grafít síkba helyettesítésként (N3). Az N1 és N2 típusok aránya növekszik a növekvő gyorsító feszültséggel. Ez magyarázható azzal, hogy az ilyen szerkezetek csak a grafít sík szélén vagy a hibahelyein („lyukak”) lehetnek. Az ionok nagyobb energiája a szén nagyobb mértékben porlasztja, több hibahelyet generálva. A szén porlasztása kémiai úton, (CN)₂ formában történik.^{25,26} Ugyanezzel magyarázható, hogy a HOPG mintába 50 V feszültség esetén lényegesen kevesebb nitrogén épül be.

Az szennyező oxigén szintén három típusban található (1. táblázat): karbonil (O1), éter, epoxi, C=O észterben és anhidridben (O2), valamint karboxil és –O–C= észterben és anhidridben (O3).

A nitrogén és oxigén kémiai állapotok minőségi és mennyiségi szempontból teljes összhangban vannak a szén kémiai állapotaival (1. táblázat). Hasonló kémiai állapotokat azonosítottunk kémiaileg kezelt mintán is.³⁵

A kezelés mélységét negatív gyorsító feszültség alkalmazásával változtattuk. Megállapítottuk, hogy az általunk használt 0 – 200 V esetén a behatolás nem haladja meg a 2 – 4 monoréteg vastagságot. Ezek az eredmények megfelelnek a N₂⁺ ionok számításokkal (SRIM program) meghatározott az behatolási mélységének és az XPS intenzitásokból számított rétegvastagságoknak is.^{10,33,35,36} Nanocsövek esetén az utóbbi számításokat az általunk kifejlesztett modellel (*Layers-on-Nanotube*) lehet elvégezni.¹⁰

A gyorsító feszültség beállításával elértük, hogy a kezelések a felület 1 – 2 monoatomos rétegére korlátozódjanak. Ezáltal biztosítható, hogy a kezelésekkor mind a többfalú nanocsövek, mind a többretegű grafén megőrizze eredeti szerkezetét. A plazmás felületmódosítás lényegesen „kíméletesebb”, mint a hagyományos (hosszú idejű kezelés koncentrált oxidáló savakkal) kémiai funkcionálizálás.

1. Táblázat. A nitrogén plazmával kezelt szénelapú nanoanyagok C1s, N1s és O1s vonalai komponenseinek kötési energiái és kémiai állapotai.³⁶

Komponens	Energia (eV)	Kémiai állapot
C0	284.3 ± 0.1	sp ² C–C a grafít / grafén síkban
C1	285.8 ± 0.2	C–N kötés piridin gyűrűben, amin, hidroxil, éter, epoxi
C2	287.4 ± 0.2	C–N kötés a grafít síkban, karbonil
C3	288.5 ± 0.2	amid, karboxil, észter
N1	398.3 ± 0.2	sp ² N piridin gyűrűben
N2	399.7 ± 0.2	sp ² N pirrol / diazin gyűrűben
N3	400.9 ± 0.2	C helyettesítése a grafít / grafén síkban
O1	530.6 ± 0.3	karbonil
O2	532.0 ± 0.2	éter, epoxi, alkohol, észter C=O
O3	533.4 ± 0.3	észter C–O–C, karboxil OH

4. Kísérleti rész

Polimer anyagok a PIII kezelésekhez: PE ortopédiai implantátumok céljára használt szemikristályos UHMWPE (GUR 4150 HP PolyHi Solidur), továbbá három műszaki polimer, PET-Docapet (Ensiger), PTFE-GAPI, PA-PA6-Ertalon (Erta DSM), PC-Axxis PC(Axxis DSM).

A PIII kezelések ANSTO (Ausztrália) készülékkel történtek. A plazmához 4N5 nitrogént alkalmaztunk $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) sebességgel, $3 \cdot 10^{-1}$ Pa nyomáson, 27 MHz frekvenciával és 75 W RF teljesítménnyel. Az alkalmazott gyorsító feszültség 15 – 30 kV.

Amorf szén (a-C), vagy hidrogén tartalmú (a-C:H) rétegeket Ar gázhoz kevert CH_4 , továbbá adalékolt a-C-Si, a-C-Si-O és a-C-Si-N tetrametil-szilán (TMS), hexametil-disziloxán (HMDSO) and hexametil-diszilazán (HMDSA) illékony prekursorokból. A gerjesztéshez speciális (elektron-ciklotron-hullámrezonanciás, ECWR) RF plazma-ágyút használtunk. Az áramló gáz össznyomása 0.1 – 0.6 Pa volt.

A plazmás (magnetronos) porlasztás esetén egyidejűleg két targetet, az a-C-Si-Cr rétegeknél szén és króm, a-C-Si-W rétegeknél pedig szén és Si-W kompozit targeteket porlasztottunk Ar^+ vagy N_2^+ ionokkal. A vizsgálatok céljára célszerűen polírozott Si-egy kristálylapok felületére deponáltuk a rétegeket.

A felhasznált szén nanoanyagok: szintetikus grafit (Aldich, USA) dezintegrációval készült grafén, kereskedelmi grafén oxid, pirolitikus grafit (NT-MDT Co, Oroszország).

A plazmás felületmódosítást az XPS készülék preparációs kamrájában, *in situ* végeztük. A végvákuum $< 1 \cdot 10^{-6}$ Pa. Nagytisztaságú (5N5) nitrogént használtunk, 5 Pa nyomáson, 13,56 MHz frekvencián, 100 W teljesítménnyel.

Az XPS méréseket Kratos XSAM 800 spektrométerrel, $\text{Mg K}\alpha_{1,2}$ (1253,6 eV) gerjesztő sugárzással végeztük, *Fixed Analyser Transmission* felvételi módban (pass energy 40 eV). A kvantitatív összetétel és a kémiai állapotok vizsgálatához az alkotók nagyfelbontású régióspektrumai 0,1 eV lépésközzel készülnek. A spektrumok felvétele és értékelése a Kratos Vision 2, mennyiségi értékelése és a modellszámítások az XPS MultiQuant 7 programokkal⁸ történtek (<http://aki.ttk.mta.hu/XMQpages/XMQhome.htm>).

A nanomechanikai mérések NanoTest 600 (Micro Materials Ltd, UK) nanoindenterrel készültek. A koptatási kísérleteket háromoldalú Rockwell gyémántcsúccsal végeztük.

Összefoglalás

A közleményben a kisnyomású plazmás aktiválással segített rétegnövesztéssel, valamint a plazmában keltett ionok implantációjával néhány 1 – 100 nanométeres vastagságban módosított felületek kialakítása és vizsgálata terén az elmúlt másfél évtizedben végzett és jelenleg folyó kutatásaink eredményeiről számolunk be.

Ismertetjük a kémiai technológiai gyakorlatban nem túl elterjedt kisnyomású plazmában végzett felületmódosítások

három alkalmazott módszerének, a plazma-immersziós ionimplantációnak, a plazmával aktivált rétegnövesztésnek és az atomi mélységű felületmódosításnak az elvi alapjait, továbbá a felület minősítésére kiterjedten használt XPS módszer továbbfejlesztését, a pontosabb felületi összetétel és szerkezet meghatározását segítő eredményeinket is.

Bemutatjuk, hogy a PIII módszerrel a polimerek felületi szerkezete lényegesen megváltozik. Nitrogén atomok beépítésével polietilénbe, a dózis függvényében szisztematikusan változtatható a felület keménysége és többszörösére növelhető kopási ellenállása is. Rámutattunk ennek alkalmazási lehetőségére hosszabb élettartamú ortopédiai implantátumok, pl. csípőízületi vágók céljára. Ismertetjük a szerkezeti változásoknak a hatását az elektromos és optikai jellemzőkre.

Tisztáztuk a heteroatomok kémiai szerkezetét és összefüggését a makroszkópos sajátságokkal, köztük a nanomechanikai és tribológiai tulajdonságokkal, a plazmából leválasztott gyémántszerű, különféle heteroatomokkal (N, Si, Cr, W) adalékolt szénrétegekben.

Szén-nanofázisok, köztük többfalú nanocsövek, grafénoxid és grafén felületét tervezetten módosítottuk N_2 plazmában, mindössze 1 – 4 atomi réteg mélységben, megőrizve a fázisok jellegét és integritását. Számítási módszert dolgoztunk ki a nanocsöveken kialakított módosított réteg vastagságának meghatározására. XPS mérésekkel meghatároztuk a kialakult C–N kötések típusait, összhangban a partnerek relatív mennyiségi viszonyaival.

Köszönetnyilvánítás

A kutatásokat a K-109558 számú OTKA pályázat támogatta. A szerzők köszönetüket fejezik ki Gulyás Lászlónak a kísérleti munkában nyújtott hathatós segítségéért.

Hivatkozások

1. *Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai*; Bertóti, I.; Marosi, Gy.; Tóth, A.; Eds.; B+V Lap- és Könyvkiadó Kft: Budapest, **2003**.
2. *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*; Csanády, A.; Kálmán, E.; Konczos, G.; Eds.; ELTE Eötvös Kiadó: Budapest, **2009**.
3. Bertóti, I.; Tóth A. A felületvizsgálat korszerű módszerei, *In Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai*; Bertóti, I.; Marosi, Gy.; Tóth, A.; Eds.; B+V Lap- és Könyvkiadó Kft: Budapest, **2003**, pp. 115-143.
4. Bertóti, I. Nanoszerkezetű anyagok felületének jellemzése elektron- és ionspektroszkópiával, *In Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*; Csanády, A.; Kálmán, E.; Konczos, G.; Eds.; ELTE Eötvös Kiadó: Budapest, **2009**, pp. 182-203.
5. Bertóti, I.; Tóth, A.; Mohai, M.; Révész, M. *Acta Chim. Hung.* **1993**, 130, 837-855.
6. Bertóti, I. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, 151, 194-203.
7. Bertóti, I.; Tóth, A.; Mohai, M.; Szépvölgyi, J. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, 206, 630-639.
8. Mohai, M. *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 828-832.
9. Mohai, M.; Bertóti, I. *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 805-808.
10. Mohai, M.; Bertóti, I. *Surf. Interface Anal.* **2012**, 44, 1130-1134.

11. Bertóti, I.; Tóth A. A felületmódosítás korszerű módszerei, *In Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai*; Bertóti I., Marosi Gy., Tóth A., Eds.; B+V Lap- és Könyvkiadó Kft: Budapest, **2003**, pp. 95-114.
12. Bertóti, I.; Mohai, M.; Tóth, A.; Szépvölgyi, J.; Ujvári T.; Mészáros, T.; Juhász, I. Eljárás polimer alapú ortopédiai implantátumok kopásállóságának javítására, *Magyar szabadalom* P0700445, **2007**.
13. Tóth, A.; Kereszturi, K.; Mohai, M.; Bertóti, I. *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *204*, 2898-2908.
14. Tóth, A.; Ujvári, T.; Bertóti, I.; Szilágyi, E.; Keszthelyi, T.; Juhász, A. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1041-1043.
15. Veres, M.; Füle, M.; Tóth, S.; Pócsik, I.; Koós, M.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I. *Thin Solid Films* **2005**, *482*, 211-215.
16. Tóth, A.; Bertóti, I.; Mohai, M.; Ujvári, T. *Mater. Sci. Forum* **2007**, *537*, 255-261.
17. Bertóti, I.; Mohai, M.; Tóth, A.; Ujvári, T. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 6839-6842.
18. Tóth, A.; Veres, M.; Kereszturi, K.; Mohai, M.; Bertóti, I.; Szépvölgyi, J. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 10815-10820.
19. Veres, M.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I.; Szépvölgyi, J.; Tóth, S.; Himics, L.; Koós, M. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *263*, 423-429.
20. Kereszturi, K.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I.; Szépvölgyi, J. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 6385-6389.
21. Tóth, A.; Veres, M.; Kereszturi, K.; Mohai, M.; Bertóti, I.; Szépvölgyi, J. *Nucl. Instrum. Methods. B* **2011**, *269*, 1855-1858.
22. Ujvári, T.; Szikora, B.; Mohai, M.; Tóth, A.; Kereszturi, G.; Bertóti, I. *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 1200-1204.
23. Ujvári, T.; Tóth, A.; Mohai, M.; Szépvölgyi, J.; Bertóti, I. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 63-69.
24. Nemes, L.; Mohai, M.; Donkó, Z.; Bertóti, I. *Spectrochim. Acta A* **2000**, *56*, 761-767.
25. Kutasi, K.; Donkó, Z.; Mohai, M.; Nemes, L.; Marosi, G. *Vacuum* **2002**, *68*, 311-319.
26. Ujvári, T.; Kolitsch, A.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I. *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 1149-1152.
27. Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T.; Bertóti, I. *Thin Solid Films* **2005**, *482*, 183-187.
28. Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T.; Bertóti, I. *Thin Solid Films* **2005**, *482*, 188-191.
29. Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T.; Bertóti, I. *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 954-958.
30. Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T.; Bertóti, I. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200*, 6420-6424.
31. Bertóti, I.; Tóth, A.; Mohai, M.; Ujvári, T. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 538-543.
32. Bertóti, I.; Mohai, M.; Tóth, A.; Ujvári, T.; Szépvölgyi, J.; Veres, M.; Radnóczy, G.; Sedlacková, K. Si- and W-containing carbon based nanocomposite thin films: chemical and nanomechanical properties, *Proceedings on CD of 18th Internat. Symp. Plasma Chem.*, Kyoto University, Japan, **2007**.
33. Tóth, A.; Bertóti, I.; Khotimsky, V. S. *Surf. Interface Anal.* **1994**, *22*, 551-555.
34. Bertóti, I.; Mohai, M.; Szépvölgyi, J. *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 965-968.
35. Bertóti, I.; Mohai, M.; Balázs, Cs.; László, K.; Szépvölgyi, J. *Open Chem.* **2015**, *13*, 451-456.
36. Bertóti, I.; Mohai, M.; László, K. *Carbon* **2015**, *84*, 185-196.
37. Tóth, A.; Voitko, K. V.; Bakalinska, O.; Prykhod'ko, G. P.; Bertóti, I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D.; Gun'ko, V. M.; László, K. *Carbon* **2012**, *50*, 577-85.

Nanoscale surface modification by low-pressure plasma and plasma immersion ion implantation: Characterisation of the composition and chemical structure by XPS

Synthesis and nano range (1 – 100 nm) surface modification of various carbon based materials by low pressure plasma and their and complex characterisation, having been performed in the last 10 – 15 years, are described and the published results are summarised in this paper.

As being non-conventional chemical technique, the basic principles of the low pressure plasma based surface modification, e.g., the plasma immersion ion implantation, the plasma activated layer deposition and the atomic-scale surface modification, are described. These advanced methods, offer precise control over the surface composition and structure. Among the complex chemical and nanomechanical characterisation methods, the widely known X-ray photoelectron spectroscopy and its special applications for these nanomaterial systems developed by the authors, are also shown.

The surface composition and structure of ultra high molecular weight polyethylene is modified by plasma immersion ion implantation (PIII). It is demonstrated that the hardness and wear of this medical grade polyethylene can be systematically changed, as the function of ion does, by incorporating nitrogen atoms. Application of this modification procedure (patented by the authors) forecasts increasing of the service lifetime of human hip joint endoprostheses.

The surface composition and structure of four engineering polymers (PET, PTFE, PA, PC) are also modified by PIII. Plasma gases (N₂, He, H₂) and plasma parameters are varied according to fractional factorial design. Systematic changes in the nanomechanical, electrical and optical properties are determined and are correlated with the measured surface composition and chemical structure.

Variously doped (N, Si, Cr, W) diamond-like carbon layers are deposited from low pressure N₂ and Ar plasmas. The composition and chemical structure of the heteroatoms are determined by XPS. Correlations of the above data with the macroscopic properties, including nanomechanical and tribological ones, are broadly discussed.

The surface of carbon nanophases, including multi-wall nanotubes, graphene oxide and graphene, is modified by low energy (0–100 eV) N₂ plasma, restricted intentionally to the top 1 – 4 atomic layers. This treatment preserves the integrity and characteristics of these multilayer phases. A novel method is proposed for determination of chemical composition on these surfaces. Detailed chemical structure determination of the various C–N bonds is described and interrelated with the accurate quantitative analysis data. The good correlations found strengthen the assignment of the types of various bonds.

CO toleráns anódoldali elektrokatalizátorok fejlesztése PEM tüzelőanyag-cellákhoz

BORBÁTH Irina*, PÁSZTI Zoltán, GUBÁN Dorottya, VASS Ádám és TOMPOS András

MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Magyar tudósok körútja 2., 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A tüzelőanyag-cellák alkalmazása rendkívül vonzó lehetőséget kínál elektromos energia környezetbarát előállítására. A tüzelőanyag-cellában a kémiai energia egy lépésben alakul át elektromos energiává, ezért kiváló hatásfokkal rendelkezik. Működésének alapelve, hogy a kémiai energiahordozó (tüzelőanyag) oxidációja és az oxidálószer (nagyon gyakran a levegő oxigénje) redukciója térben elkülönítve megy végbe; a két térrész, az anód és a katód között egy ionvezető biztosítja az anyagáramot, míg az oxidáció során felszabaduló, illetve a redukció során elhasználandó elektronok a hasznos terhelésen keresztül jutnak át az egyik elektródról a másikra.¹⁻⁴ A számos tüzelőanyagcella-típus közül kiemelhetők a polimer elektrolit membrános (PEM) tüzelőanyag-cellák, amelyek kisméretű, alacsony üzemi hőmérsékletű eszközök, így mobil elektronikus berendezések vagy járművek villamosenergia-forrásként jöhetnek számításba.¹ A PEM cellák egyik típusa üzemanyagként hidrogént használ és az energiatermelő folyamat végterméke víz. Egy másik ígéretes PEM-cellatípus metanollal működik (DMFC= direct methanol fuel cell). A kezdetben csak úrkutatásban, hadászatban és speciális ipari környezetben alkalmazott technológia lassan kezd áttérjedni lakossági felhasználási területekre, ugyanakkor széleskörű térhódításának gátat szab az eszközök költséges mivolta. A PEM cellák működésével kapcsolatos alapvető folyamatok megértéséhez magyar kutatók munkája is hozzájárult.^{5,6}

A PEM tüzelőanyag cellák fontos építőeleme az anód- és katódoldalon egyaránt szükséges katalizátor, ami viszonylag nagy mennyiségű platínát tartalmaz. A platina magas ára és szűkös készletei korlátokat állítanak a PEM tüzelőanyag-cellák elterjedése elé. Nyilvánvaló kutatási cél tehát a platina helyettesítése más alkalmas katalizátorral. E téren egyelőre nem lehet áttörésről beszámolni, így világszerte komoly erőfeszítések irányulnak a platina katalizátorok hatékonyabbá tételére, Pt-tartalmuk csökkentésére, élettartamuk, megbízhatóságuk növelésére. Az utóbbi időszakban e téren elért eredményeinkből mutatunk be néhányat ebben az összefoglalóban.

A tüzelőanyag-cellák versenyképességének egyik előfeltétele a megfelelően olcsó hidrogén biztosítása. Ipari léptékben a hidrogéntermelés leggyazdaságosabb módszere még mindig a szénhidrogének vízgőzös reformálása. Akár fosszilis, akár megújuló (biomassza eredetű) energiahordozóból indulunk ki, a reformálási folyamat végterméke elkerülhetetlenül tartalmaz több-kevesebb szén-monoxidot. A hidrogén CO-szennyezettsége azonban kedvezőtlenül befolyásolja a tüzelőanyag-cellák működését: a CO molekulák erősen kötődnek a platina katalizátor felületéhez és az aktív

helyek elfoglalásával jelentősen gátolják a hidrogén elektrooxidációját. Az elektrokatalizátorok CO általi mérgeződésének elkerülésére több lehetőségünk is van. CO-mentes hidrogén biztosítható víz elektrolitikus vagy fotokatalitikus bontásával, az ilyen természetű eljárások azonban vagy gazdaságtalanok, vagy rendkívül kiforratlanok. Próbálkozhatunk a CO tartalom preferenciális oxidációval történő eltávolításával, ami különálló katalitikus egység beépítését teszi szükségessé a tüzelőanyag-cella elé; az ehhez szükséges katalizátorok fejlesztésével hazai kutatók is szép sikereket értek el.⁷⁻⁹ Végül megkísérélhetjük olyan Pt-alapú katalizátor kialakítását, ami szerkezeténél fogva rendelkezik bizonyos CO tűrőképességgel, azaz képes az alapfémnél kisebb potenciálon oxidálni az aktív helyeit elfoglaló szén-monoxidot, biztosítva a hidrogén elektrooxidációhoz szükséges kötőhelyek folyamatos hozzáférhetőségét. Az alább bemutatandó katalizátorok ez utóbbi elképzelés megvalósíthatóságát illusztrálják.

2. CO-toleráns ón-platina kétfémes elektrokatalizátorok

Egy gyakran használt megközelítés szerint a Pt alapú anód katalizátorokban második, oxofil fémet is alkalmaznak. A második elem, például a Ru, Mo, W, Ni vagy Sn kevésbé nemes, mint a Pt, így a vizet kevésbé pozitív potenciál értékeknél aktiválja, ami megnövelt CO₂ képződési sebességhez vezet (ún. „bifunkciós mechanizmus”).¹⁰⁻¹³ A második fém promoteáló szerepének értelmezésénél az „elektronikus hatás”, a Pt és a CO adszorbeátum közötti kölcsönhatás elektronszerkezeti okok miatti módosulása szintén felmerül.¹⁴ Itt érdemes megemlíteni, hogy a Pt alapú kétfémes rendszerek elektrokémiai eszközökkel történő előállításában és jellemzésében az elmúlt évtizedekben jelentős hazai eredmények születtek.¹⁵⁻¹⁸

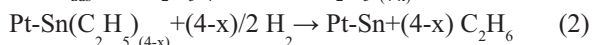
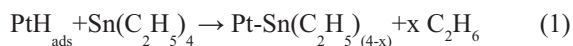
Általánosan elfogadott nézet, hogy a Pt₃Sn ötvözet fázis igen aktív a CO elektrooxidációjában.^{19,20} Ugyanakkor a Pt₃Sn ötvözet kizárólagos képződése tiszta formában ritkán fordul elő, megjelenése erősen függ a szintézismódszertől.¹⁴ Ezért olyan előállítási módszer kidolgozása vált szükségessé, amellyel (i) a szén hordozós Pt szelektíven módosítható ónnal, a hordozón történő, a katalizátor működése szempontjából előnytelen önlerakódás elkerülhető, és (ii) a Pt₃Sn ötvözet fázis mennyisége maximalizálható.

2.1. Ón-platina kétfémes elektrokatalizátorok kialakítása irányított felületi reakcióval

Az irányított felületi reakció (Controlled Surface Reaction, CSR) laboratóriumunkban kifejlesztett módszerével

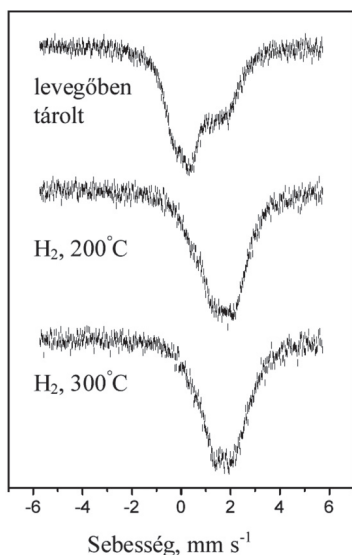
* Tel.: (+36-1) 382 6916, e-mail: borbath.irina@ttk.mta.hu

különböző hordozós kétfémes E_x-M_y ($E = \text{Sn, Ge; } M = \text{Pt, Pd, Rh, Ru}$) katalizátorok állíthatók elő, amelyekben még nagy E/M arány esetében is kizárólagosan fém-fém ($E-M$) kapcsolatok fordulnak elő.^{21,22} Az alapvető felületi kémia, amely az egyfémes, hordozós Pt katalizátor ón-tetraetillel történő módosításában szerepet játszik, az alábbi egyenletekkel írható le:²³



A felületre rögzítési lépés alatt (1) a fémorganikus prekursor csak részben bomlik el a fémrészecskén, és felületi fémorganikus képződmények stabilizálódnak a fémen. Ezek hidrogénben történő elbontása (2) hordozós, ötvözet típusú Sn-Pt felületi képződmények kizárólagos képződéséhez vezet.²⁴ Amint az adszorbeált CO FTIR adataiból és a Mössbauer spektroszkópiás eredményekből kitűnt, az Sn-Pt/SiO₂ katalizátorban az ón jelentős hígító hatást fejt ki a platina nanoklaszterekre, és a fémek leggyakoribb megjelenési formája az Sn-Pt ötvözet (a katalizátorkészítés módjától és az Sn/Pt_s aránytól függően 85-100%, ahol az Sn/Pt_s az egy felületi Pt atomra eső rögzített Sn mennyisége).²⁵⁻²⁷

Az 1 ábrán egy Sn/Pt_s = 2,05 aránnyal elkészített Sn-Pt/SiO₂ katalizátor Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatának eredményei láthatók.²⁷ Az Sn-Pt kétfémes komponens hozzájárulása a Mössbauer spektrumhoz két szingulettből tevődik össze: ezek egyikének izomer eltolódása 1,25-1,32 mm s⁻¹ körüli, míg a másiké 1,98-2,21 mm s⁻¹ körüli értéknek adódik. Az első komponens irodalmi adatok²⁸ alapján ón szubsztitúciós ötvözetként (néhány m/m% Sn beoldódása a köbös Pt-ba), míg a másikat ónban gazdag ötvözetfázisként azonosítottuk.



1. Ábra. Az ónnal módosított Pt/SiO₂ katalizátor Mössbauer spektrumai (77 K). (Pt = 3 m/m%, Sn = 1,95 m/m%, Sn/Pt_s = 2,05). Felső görbe: a CSR után levegőben tárolt minta, alsó két görbe: a levegőben tárolás után *in situ* redukció hidrogénben a jelzett hőmérsékleten.

A kiindulási állapotban összetett, több komponensű vonalrendszer látható, amelyben a két Sn-Pt ötvözethez tartozó csúcs mellett 0 mm s⁻¹ körül domináns komponensként jelenik meg az Sn⁴⁺ ionos állapothoz rendelhető jel. Mind

a két redukált mintában az ónban gazdag ötvözetfázis a fő komponens, azonban az ón ionos formája a 300°C-on redukált minta kivételével mindenütt megjelent. Az eredmények azt mutatják, hogy az ónnak ez az ionos formája könnyen redukálható és 300°C-on történő redukció után az Sn-Pt ötvözetfázis teljesen visszakapható. Szén hordozós Sn-Pt katalizátoron végzett röntgen-gerjesztésű fotoelektron-spektroszkópiai (XPS) méréseink a Mössbauer-spektroszkópiai kísérletek eredményével teljes mértékben összhangban álló információkat adtak.²⁹ Ismeretes, hogy a hordozós ón oxid formában létezik, de ha az ón teljes mennyisége a platinán illetve a platina szoros közelségében helyezkedik el, akkor az ón-oxid képes Sn⁰-vá alakulni akár szobahőmérsékletű hidrogén atmoszférában lejátszódó redukcióval is.^{25,26} Így a Mössbauer spektroszkópia igazolta, hogy hidrogén felesleg jelenlétében a platina ónnal történő módosítása Sn/Pt = 2 értékig szelektív volt, azaz a felvitt ón nem a hordozóhoz, hanem teljes mértékben a platinához kötődött.

Kutatásaink eredményei szerint a CSR módszerrel előállított Sn-Pt/SiO₂ katalizátorok sikeresen felhasználhatók a legkülönbözőbb reakciókban, például: telítetlen aldehidek telítetlen alkoholokká történő hidrogénezése,³⁰ citrál hidrogénezése,³¹ benzo-nitril hidrogénezése,³² 1,2-diklóretán hidroklorozása,³³ és alacsony hőmérsékletű CO oxidáció.³⁴ Az alumíniumoxid- hordozós, ónnal módosított két- és többfémű katalizátorok eredményesen alkalmazhatók szénhidrogének átalakításában és benzinreformálásban, például csökkentett aromás és megnövelt izo-paraffin tartalmú reformátum előállítására.³⁵ Az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorban az Sn-Pt ötvözet és az SnO_x oxidok jelenléte az *n*-bután dehidrogénezésében növeli a konverziót és az olefinek szelektivitását, valamint csökkenti a kokszképződést.³⁶ A CSR módszer alkalmazható a hordozós egyfémű katalizátorok redukáltsága mértékének kvalitatív meghatározására.³⁷

2.2. PEM tüzelőanyag-cellák CO-toleráns ón-platina elektrokatalizátorainak kialakítása irányított felületi reakció alkalmazásával

A CSR módszer teljesítőképességének vizsgálata során megállapítottuk, hogy a felvitt ón mennyisége nem növelhető túlságosan: ha túlságosan nagy kiindulási ón-tetraetil koncentráció mellett kezdődik a folyamat, túlságosan magas a reakcióhőmérséklet ($T_r > 50^\circ\text{C}$) vagy túl hosszú ideig végezzük a reakciót, inhomogén terméket kapunk, esetleg még a hordozón is megjelenik az ón (különösen zeolit vagy Al₂O₃ hordozók esetén).^{35,36} Hogy jobban kézbentarthassuk a reakciót, az ónfelvitelt nem egy lépésben végeztük, hanem több, egyforma de kisebb adagban adtuk az ón-tetraetilt a heptánban vagy dekanban szuszpendált 40 m/m% Pt/C alakizátorhoz. Az eredmény lényegesen homogénebb, koncentráció-gradiensmentes termék lett. Amikor 70-120 °C-os hőmérséklet-tartományban és atmoszférikus hidrogénnyomás mellett dolgoztunk, viszonylag kis óntartalmú katalizátorokat kaptunk (Pt/Sn > 3).³⁸ Ezzel együtt egyértelmű korrelációt találtunk a Pt_s/Sn fázis mennyisége és a katalizátor elektrokatalitikus tulajdonságai között. A CO oxidáció kezdeti potenciálja 0,62 V-ról 0,21 V-ra, az etanol oxidáció kezdeti potenciálja 0,31 V-ról 0,1 V-ra csökkent, ha a Pt/C katalizátor helyett Pt/Sn = 4 platina-ón arányú, Pt₃Sn fázisban viszonylag gazdag kétfémes katalizátort

alkalmaztunk. Kimutattuk, hogy a viszonylag kis óntartalmú ($\text{Pt/Sn} > 3$, $\text{Sn} \leq 6,2 \text{ m/m\%}$) SnPt/C katalizátorok aktivitása az etanol elektrooxidáció korai szakaszában megnő a Pt_3Sn fázis mennyiségének növekedésével. Tudomásunk szerint az etanol ilyen kevésbé pozitív potenciálon kezdődő elektrooxidációjáról más szerzők még nem számoltak be.

Nagy óntartalmat sikerült elérnünk ($\text{Pt/Sn} = 0,8$ és $1,7$) a reakcióhőmérséklet 170°C -ra és a hidrogénnyomás 5 bar -ra emelésével, lényegesen rövidebb (3 óra) reakcióidő mellett.³⁹ Röntgendiffrakciós és nagyfeloldású TEM vizsgálatok alapján a nagyobb óntartalmú ($\text{Pt/Sn} = 0,8$, $\text{Sn} = 30 \text{ m/m\%}$) katalizátorban kizárólag a hcp szerkezetű Sn-Pt ötvözet fázis jelent meg, míg a kisebb óntartalmú mintában ($\text{Pt/Sn} = 1,7$, $\text{Sn} = 15 \text{ m/m\%}$) az fcc Pt_3Sn fázis volt a domináns összetevő

kisebb mennyiségű hcp Sn-Pt mellett. Egyértelműen sikerült igazolni, hogy elektrokatalitikus szempontból mind a CO oxidációban, mind a metanol oxidációjában előnyösebb a Pt_3Sn fázis.³⁹

A mondottak alapján a CO -toleráns anódkatalizátor fejlesztése során tehát úgy kell hangolnunk a CSR reakciókörülményeket, hogy a Pt_3Sn fázis mennyisége maximalizálható legyen. Ehhez előnyösnek tűnik a nagy, 5 bar körüli hidrogénnyomás. A fontos kísérleti változók a reakcióhőmérséklet, az egyes ónfelviteli lépések száma és a szintéziselegyhez adott ón-tetraetil mennyisége az egyes lépésekben. A CSR reakció optimalizálására tett kísérleteink során számos minta készült, ezek közül a legérdekesebbeket az 1. Táblázat foglalja össze, megadva egyúttal a mintaelőállítás paramétereit is.²⁹

1. Táblázat. $40 \text{ m/m\% Pt/C}$ alapkatalizátor módosítása ónnal a CSR módszer segítségével.²⁹ A minták megnevezése az előállítás fő paramétereit tartalmazza. Az első szám $\text{m/m\%}$ -ban megállapított óntartalom, a római szám a konzekutív ónfelviteli lépések száma. Az *A* és *B* minták a felhasznált SnEt_4 - *n*-dekán oldat koncentrációjában különböznek.

Minta jele	$V(\text{SnEt}_4)$, ml ^a	$[\text{SnEt}_4]$, M ^b	Lépések száma	Sn m/m%	Pt/Sn at/at arány
8.3SnPt/C-IV	1,5	0,023	4	8,3	2,9
8.3SnPt/C-III-A	1,5	0,031	3	8,3	3,0
11.0SnPt/C-IV	1,5	0,031	4	11,0	2,2
13.8SnPt/C-V	1,5	0,031	5	13,8	1,8
9.1SnPt/C-III	1,5	0,034	3	9,1	2,7
8.3SnPt/C-III-B	0,75	0,062	3	8,3	3,0

^a Egy ónfelviteli lépésben a reakcióelegyhez adott, ón-tetraetilt tartalmazó *n*-dekán oldat mennyisége;

^b Az SnEt_4 - *n*-dekán oldat koncentrációja.

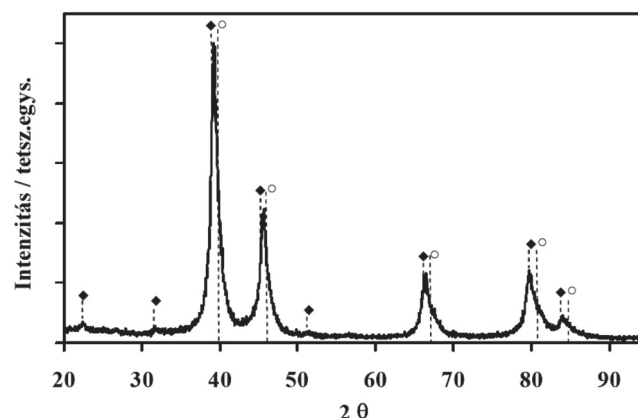
Általános mintaelőállítási adatok:

Pt/C alapkatalizátor mennyisége: $0,2 \text{ g}$, Pt tartalom: $40 \text{ m/m\%}$, szuszpendálószer: *n*-dekán, 10 ml , reakcióhőmérséklet: $T_r = 170^\circ\text{C}$, atmoszféra: H_2 , hidrogén nyomás: $P_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, egy ónfelviteli lépés hossza: 1 óra .

A mintaelőállítási próbálkozások jól ellenőrizhetők röntgen-diffrakció segítségével. A 2. ábrán egy jellemző XRD felvétel látható. A felvételen egyértelmű az fcc Pt_3Sn fázis dominanciája, de a diffrakciós csúcsok nagyobb szögek felé történő kiszélesedése $\text{Pt}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ szilárd oldat jelenlétére utal. A Pt_3Sn fcc fázishoz rendelhető jellegzetes szatellit csúcsok („szuperrács” reflexiók) szintén megfigyelhetők.

Az XRD mérések tanúsága szerint az ónnak a Pt/C alap-katalizátorra történő felvitelével ($\text{Pt/Sn} = 3$) és 350°C -on hidrogénben való redukációjával kialakítható a közel sztöchiometrikus Pt_3Sn fázis (a teljes kristályos anyagmennyiség $75 \text{ \%-a}$), kevés $\text{Pt}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ szilárd oldat keletkezése mellett. A katalizátorpreparáció optimalizálására irányuló kísérleteink során²⁹ megállapítottuk, hogy minél több lépésben történik az ónfelvitel, annál kisebb a kristallitok mérete ($\sim 8 \text{ nm}$). A 400°C -on történő hidrogénes előkezelés hatására jelentősen növekszik a Pt_3Sn fázis mennyisége ($85 \text{ \%}$), de nagyobb kristallitok keletkeznek (10 nm). Nagyobb óntartalomnál ($\text{Sn} = 11,0\text{-}13,8 \text{ m/m\%}$) viszont megjelenik a hcp PtSn ötvözet fázis is ($5\text{-}10 \text{ \%}$). A felületi reakciók reakciókörülményeinek finomhangolásával tehát a Pt_3Sn fázis mennyisége és diszperzitása is szabályozható. Igazolható, hogy az ón nem került az aktív szén hordozóra, mivel SnO_x fázis nem mutatható ki sem röntgendiffrakcióval, sem energiadiszperzív röntgen-spektrometriával (EDS).

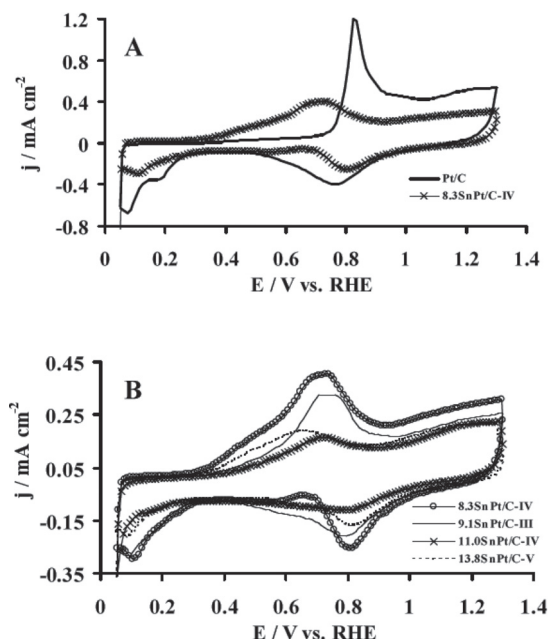
Az EDS mérés során az elektronsugárnak az ónnal módosított platina részecskékre történő fókuszálásával az Sn mennyiségére $25 \text{ at.\%-ot}$ kaptunk, ami megfelel a várt Pt_3Sn összetételnek.



2. Ábra. SnPt/C elektrokatalizátor pordiffrakciós felvétele. Minta: 8.3SnPt/C-III-A ($8.3 \text{ m/m\%}$ ón, $\text{Pt/Sn} = 3$, 3 konzekutív ónfelviteli lépés) Az ónfelvitel után a mintát 2 óráig 400°C -on hidrogénben redukáltuk. Gyémánt (♦): Pt_3Sn , kör (○): $\text{Pt}_{(1-x)}\text{Sn}_x$.

A Pt_3Sn fázis mennyiségére optimalizált CSR módszerrel előállított kétfémes hordozós minták kiemelkedően jó

katalitikus viselkedést mutattak mind a CO, mind a metanol elektrooxidációjában.²⁹ A Pt/C és a Sn-Pt/C katalizátorok CO stripping voltammogramjait a 3. ábrán foglaltuk össze.

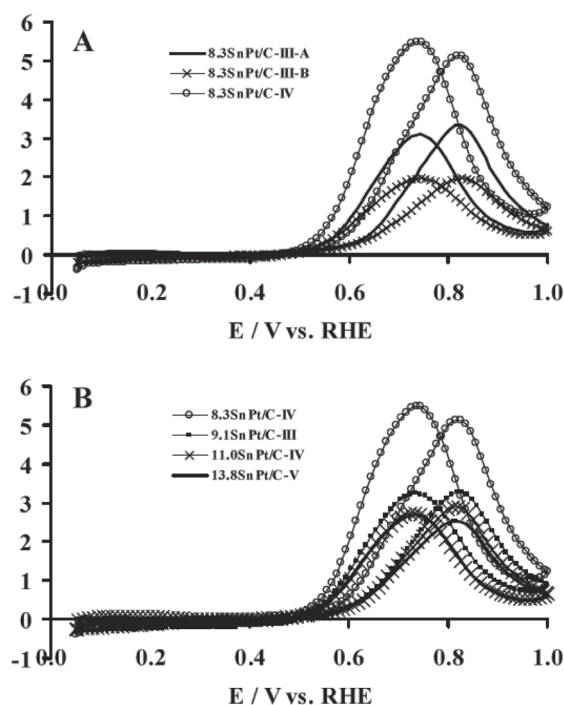


3. Ábra. A Pt/C és az Sn-Pt/C katalizátorokon felvett CO stripping voltammogramok.²⁹ A: az ón hatásának bemutatása. B: az ón tartalom hatása. Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄, polarizációsebesség: 10 mV·s⁻¹. Ellenelektrod: Pt, referenciaelektrod: Ag/AgCl. A potenciálértékeket reverzibilis hidrogénelektrod (RHE) skálán adjuk meg. A CO adszorpció lépés 30 percig tartott 0,02 V elektrodpotenciál mellett; ezután az elektrolitot 30 perces argon öblítéssel CO-mentesítettük..

A Pt/C rendszer esetében 0,82 V-nál látható éles csúcs a CO oxidációhoz rendelhető (3. A ábra). Az alkalmazott potenciáltartományban a Pt is oxidálódik; az oxid a katódos irányú polarizáció során 0,76 V-nál redukálódik. A 0-0,3 V-közötti potenciáltartományban látható katódos csúcsok hidrogén elektroszorpcióhoz rendelhetők. Az ónbevitel hatására a CO oxidáció kezdeti potenciálja 0,5 V-al kevésbé pozitív értéknek adódott, ami az ónnal módosított minták CO tűrőképességének jelentős növekedését jelzi az alap katalizátorhoz képest (3. A ábra). A voltammogramon látható a fém-oxidok redukciója 0,8 V körül. A 0-0,3 V-közötti potenciáltartományban a hidrogén elektroszorpció csúcs nagysága lényegesen kisebb, mint a Pt/C katalizátor esetében, ami az Sn-Pt ötvözet kialakulásával, a platina ónnal való hígításával magyarázható.

Azt is megállapítottuk, hogy a kívánt Pt/Sn= 3 értéknél nagyobb ónarány már kedvezőtlenül befolyásolja a vizsgált elektrooxidációs reakciókat, mivel a Pt₃Sn fcc fázis elektrokatalitikus viselkedése a PtSn hcp fáziséhoz képest kimagaslóan jó volt mind a CO (3. B ábra), mind a metanol elektrooxidációjában (4. B ábra). Az utóbbi megfigyelés magyarázata, hogy a metanol elektrooxidáció legelfogadottabb elmélete szerint három szomszédos platina hely szükséges a metanol adszorpciójához és dehidrogéneződéséhez. Ha az ónkoncentráció a Pt₃Sn fázisra jellemzőnél nagyobb lesz, csökken az ilyen aktívhely-együttesek előfordulásának valószínűsége. A CO (3. B ábra) és a metanol elektrooxidációjában (4. A ábra) a legnagyobb aktivitást a legkisebb SnEt₄ koncentrációk mellett

([SnEt₄]= 0.023 M *n*-dekánban) négy konsekutív lépésben előállított minta mutatta. Adataink igazolták, hogy a nagy aktivitás főként a (i) kis részecske méretnek (ii) a Pt₃Sn fcc fázis jelenlétének (iii) a PtSn hcp fázis hiányának volt köszönhető.



4. Ábra. Metanol elektrooxidációja az ónnal módosított Pt/C katalizátorokon.²⁹ A: 8,3 m/m% ón tartalmú minták; a szintéziskörülmények hatása. B: az óntartalom hatása. Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄, 1 M metanol, polarizációsebesség: 10 mV·s⁻¹. Referenciaelektrod: Ag/AgCl, ellenelektrod: Pt. A további kísérleti részletek Ref. 29-ben.

3. Szén-monoxid toleráns Ti_{0.7}W_{0.3}O₂-C kompozit hordozós platina elektrokatalizátorok⁴⁰

A CO preferenciális oxidációjára használt katalizátorok működésének^{41,42} analógiájára a CO-toleráns elektrokatalizátor egy másik lehetséges megvalósítási lehetősége a szén hordozón stabilizált Pt nanorészecskékkal érintkező, az adott körülmények között stabil, ugyanakkor megfelelően vezetőképes oxid szerkezet kialakítása. Irodalmi eredmények alapján a volfrám-oxid alkalmas lehet Pt-alapú elektrokatalizátorok CO-tűrőképességének növelésére,⁴³⁻⁴⁶ noha a jól vezető W(IV)O₂ nagyon könnyen a széles tiltott sávú W(VI)O₃ állapotig oxidálható, így tüzelőanyag-cellás felhasználásokra kevésbé alkalmas. Bár a szintén széles tiltott sávú TiO₂ korrózióállósága a PEM tüzelőanyag-cellák üzemi körülményei között kiemelkedő, nagyon kis vezetőképpessége miatt ez az anyag sem alkalmas elektrokatalizátorként való közvetlen felhasználásra. Ugyanakkor a W⁴⁺ ionokkal szubsztitucionált Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ rutil szerkezetű vegyes oxid ötvözi a titán-dioxid kémiai ellenállóképességét a WO₂ kedvező elektrokatalitikus tulajdonságaival, így alkalmasnak ígérkezik CO-toleráns elektrokatalizátorok oxid komponensének a szerepére,⁴⁷ noha a megfelelő vezetőképpesség még ebben az esetben is csak 20 m/m% aktív szén platina felvitelt követő hozzákeverésével biztosítható. Munkánk hátralevő részében azt mutatjuk be, hogyan sikerült ezt az anyagot PEM

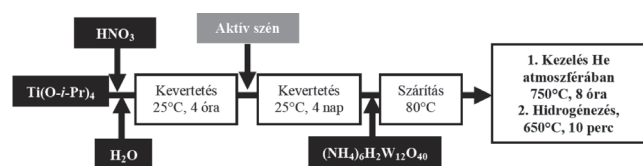
tüzelőanyag-cella elektrokatalizátorban való felhasználásra alkalmassá tennünk.

3.1. $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit szintézise és szerkezete

Kezdeti eredményeink azt mutatták, hogy bár a ⁴⁷referenciában leírt módon viszonylag könnyen ki lehet alakítani nagy fajlagos felületű, nagymértékű volfrám beépülést mutató rutil szerkezetű $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ vegyes oxid fázist, az utólagos aktív szén adagolással létrehozott rendszer elektrokatalitikus tulajdonságai a várakozásokhoz képest mégis meglehetősen szerények maradtak. Ezt tapasztalva úgy gondoltuk, hogy kedvezőbb viselkedésre számíthatunk, ha az elektrokatalizátort nem platínával dekorált $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ és aktív szén fizikai keverékeként, hanem $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ – aktív szén kompozitra felvitt platina formájában valósítjuk meg.^{40,48}

A szintézist nehézé teszi, hogy korábbi kísérleteink szerint az aktív szén jelenléte szegregálódott titán- és volfrám-oxid fázisok képződésének, illetve a volfrám beépülése szempontjából előnytelen anatóz stabilizálódásának kedvez, így új szobahőmérsékletű szol-gél eljárás alapján előállítási módszer kidolgozása vált szükségessé. Sikertült igazolnunk, hogy amennyiben a volfrám prekursor bevitelét előtti rutil szerkezetű TiO_2 csírákat alakítunk ki az aktív szén felületén, két lépcsős magas hőmérsékletű hőkezeléssel el tudjuk érni a volfrám nagymértékű izovalens beépülését, miközben elkerülhetjük a szegregált volfrám-oxid elemek megjelenését.

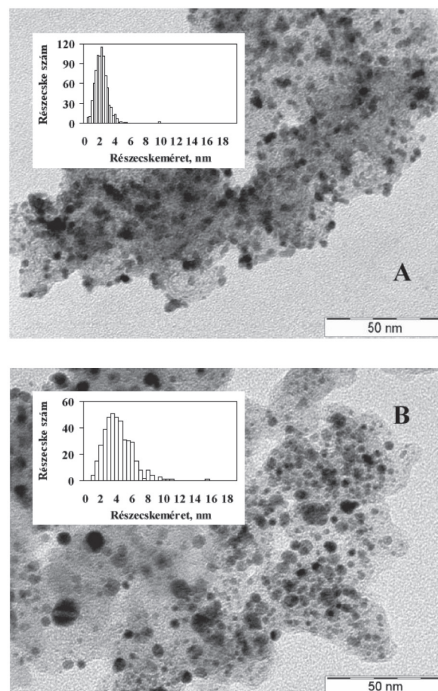
Szintézismódszerünk vázlata az 1. sémán látható. A szobahőmérsékletű szintézis során vízbe csepegtetjük a titán-izopropoxidot, a pH-t HNO_3 -val beállítjuk, és a vegyes oxidhoz képest 50 m/m% szén hozzáadása után 4 napig öregítjük a szuszpenziót. Az öregítés után hozzáadjuk az oldathoz a $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ -ot, majd 80°C-on bepároljuk a szuszpenziót, és egy éjszakán át szárítószekrényben szárítjuk. Ezután a mintákat héliumáramban hőkezeljük 750 °C-on 8 óráig, majd 650 °C-on 10 percig redukáljuk 5 V/V% vízgőzt tartalmazó hidrogénben. A 40 m/m% platina felvitelére NaBH_4 -del segített etilén-glikolos redukciós módszerrel történt.^{40,48}



1. Séma. $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ – aktív szén kompozit alapanyagának előállítása szobahőmérsékletű szol-gél szintézissel. A szol-gél szintézis végtermékének kétféle hőkezelésével alakítjuk ki kompozit hordozót, amire platínát választunk le az elektrokatalizátor létrehozásához.

Az optimalizált paraméterek mellett előállított mintán a kétféle hőkezelést követően rögzített röntgendiffrakciós felvételek a rutil tetragonális kristályrácsára jellemző reflexiókat mutatják, a rácsméretet azonban megváltoznak: az *a* tengely irányában megnyúlik, a *c* tengely irányában pedig összehúgódik a cella (*a*=4,670 Å, *c*=2,920 Å a rutilnál mért *a*=4,593 Å, *c*=2,959 Å helyett), ami a volfrám beépülés következménye.^{49,50} Tapasztalataink szerint a kétféle hőkezelés első, inert gázban végzett fázisa során mérsékelt volfrám beépülés mellett elsősorban a rutil szemcsék növekedésére és kristályosságuk mértékének

javulására kerül sor. A volfrám nagymértékű beépüléséhez és aktiválódásához elengedhetetlen a második, redukciós lépés is.

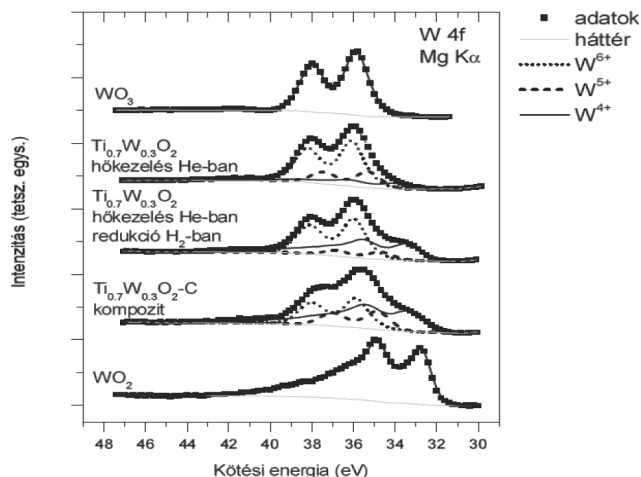


5. Ábra. Az optimalizált szintézis- és hőkezelési paraméterekkel kialakított $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ – aktív szén kompozit hordozós (a) és az összehasonlításra használt aktív szén hordozós (b) elektrokatalizátorok TEM képe a Pt felvitel után. Mindkét esetben megadtuk a Pt szemcsék legalább 700 részecske alapján meghatározott méreteloszlását is. Felvételek paramétere: FEI Morgagni 268D transzmissziós elektronmikroszkóp (100 kV).

Az 5. A ábrán az optimalizált paraméterek mellett előállított $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ – aktív szén kompozit, az 5. B ábrán az összehasonlításra használt aktív szén hordozó transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele látható a Pt felvitelt követő állapotban. A felvételek alapján a kompozit hordozó egyenletes eloszlásban tartalmazza az átlagosan $2,3 \pm 0,8$ nm átmérőjű, gömbölyded Pt részecskéket. Az aktív szénen valamivel nagyobb Pt részecskék láthatók ($4,5 \pm 1,8$ nm) jóval szélesebb méreteloszlással, igazolva, hogy a vegyes oxid fontos szerepet játszik a fém szemcsék stabilizációjában. Az EDS módszerrel végzett összetétel-méréseink alátámasztják, hogy a titán és a volfrám eloszlása a kompozit mintában homogén, és arányuk megfelel az $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ összetétel alapján vártak.

Annak érdekében, hogy a vegyes oxid kialakulását a röntgendiffrakciós mérésektől független módszerrel is megerősíthessük, röntgengerjesztésű fotoelektron-spektroszkópiával megvizsgáltuk a volfrám kémiai állapotait mind a szénmentes $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ rendszerben, mind pedig a $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozitban. A 6. ábrán látható a két minta W 4f régiójának spektruma; mellettük összehasonlításként a W(VI)O_3 és W(IV)O_2 referencia spektrumait is feltüntettük. Az irodalmi adatokkal jó egyezésben a W^{6+} ionok spektruma egy spin-pálya felhasadást mutató dublett, melynek W 4f_{7/2} komponense 36 eV körüli kötési energiánál található.^{51,52} A WO_2 mintán végzett kísérleteink megerősítették azt a régebbi irodalomban már felvetődött sejtést, hogy a W^{4+}

ionok spektruma nemcsak kisebb kötési energiánál (k.b. 33-34 eV)^{41,43} jelentkezik, hanem összetett, fő csúcsból és széles szatellitből álló csúcsalakkal is rendelkezik.^{53,54}



6. Ábra. A W 4f régió referencia oxidokon és különféle vegyes oxid mintákon mért XPS spektrumai. Főnről lefelé: WO_3 (W^{6+}) referencia, szénmentes $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ inert gázban végzett hőkezelés illetve redukció után, $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ – C kompozit, WO_2 (W^{4+}) referencia. A spektrumokat Omicron EA-125 energiaanalizátorral, $\text{MgK}\alpha$ gerjesztéssel vettük föl.

A 6. ábrán bemutatott eredményeink szerint a kompozit minta és a redukált szénmentes $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ W 4f spektruma lényegében hasonló. Mindkét esetben fontos járulékot ad a W^{4+} ionok összetett spektruma, az eltérő lokális környezet miatt kicsit nagyobb kötési energiánál (33,4 eV), mint a tiszta WO_2 esetében (32,6 eV). Egyértelműen azonosítható még a teljesen oxidált W^{6+} és a kicsit redukáltabb W^{5+} ionállapot; ez utóbbiak valószínűleg a minták levegő expozíció hatására lejátszódó felületi oxidációja miatt jelentek meg, hasonlóan a WO_2 -hoz, ahol szintén megfigyelhető egy felületi oxidréteg kialakulása.^{51,55}

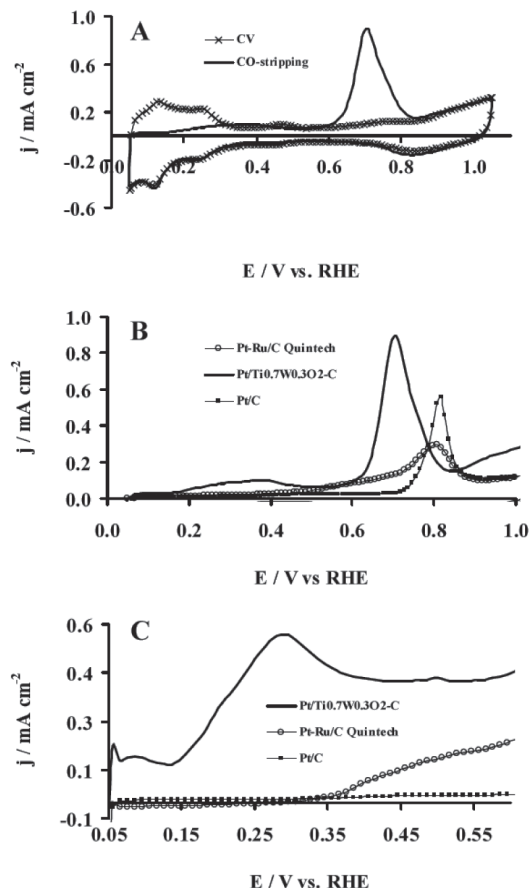
A 6. ábrán emellett összehasonlíthatók a szénmentes $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ minta W 4f spektrumai az inert gázban végzett hőkezelés illetve a redukció utáni állapotban. A röntgendiffrakciós eredményekkel összhangban jól látható, hogy az inert gázban végzett kezelés csak minimális W^{4+} járulékot eredményez; a nagymértékű volfrám beépüléshez szükséges a redukációs lépés is.

3.2. A $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit hordozós platina elektrokatalizátor elektrokémiai jellemzése

A munka során kifejlesztett elektrokatalizátor fizikai-kémiai vizsgálatát a CO toleráns működés stripping voltammetriás jellemzésével tettük teljessé. A mintakészítés és a kísérleti körülmények részletes leírása megtalálható más publikációinkban.⁴⁰

A 7. A ábrán a $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit hordozós platina elektrokatalizátor CO-mentes elektrolitban mért ciklikus voltammogramja és a CO_{ads} stripping voltammogramja látható. Az adszorpciós stripping voltammetriához az elektrolitot CO gázzal telítettük; az adszorpciós lépés után a CO mentesítés érdekében a rendszert argon- vagy hidrogéngázzal öblítettük át. Az öblítést követően felvett, csak az első anódos polarizációt mutató voltammogramokat

az argonos öblítés esetére a 7. B, a hidrogénes öblítés esetére a 7. C ábra mutatja. Az ábrákon az összehasonlítás kedvéért feltüntetjük a saját készítésű 40 m/m% Pt/C, illetve egy CO-toleráns kereskedelmi Pt-Ru/C (Quintech C-20/10-Pt/Ru, Pt= 20 m/m%, Ru= 10 m/m%, Vulcan hordozón) elektrokatalizátor voltammogramjait is.



7. Ábra. A: $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit hordozós platina ciklikus voltammogramja és CO_{ads} stripping voltammogramja az elektrolit argonnal való öblítése után. B és C: a Pt/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C, a Pt/C és a PtRu/C CO_{ads} stripping voltammogramja az elektrolit argonnal való öblítése után (B) illetve a voltammogram egy részlete az oldat hidrogénnel való öblítése után (C). Az elektrolit 0,5 M H_2SO_4 volt.

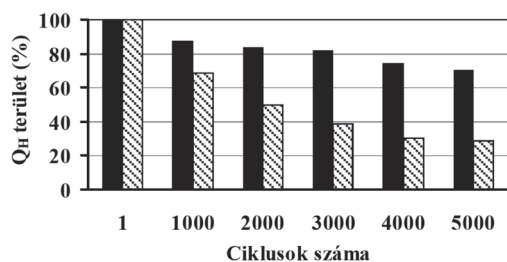
Amennyiben CO-mentes oldatban vesszük fel a ciklikus voltammogramokat, valamennyi minta esetében a 7. A ábrán láthatóhoz hasonlóan, megjelennek 0,05-0,4 V tartományban a platina elektródra jellemző hidrogén-adszorpciós illetve deszorpciós csúcsok. Az adszorbeált CO réteg megakadályozza a hidrogénadszorpciót (mérgeződés), így a CO_{ads} stripping mérés során minimális anódos áramot várunk a CO-oxidáció kezdetéig. Ez meg is valósul a Pt/C katalizátor esetében, ahol a fő oxidációs csúcs 0,82 V-nál jelenik meg (7. B ábra), ami jó összhangban az irodalmi eredményekkel.⁴⁵

A PtRu/C katalizátor CO-toleranciája abban nyilvánul meg, (7. B ábra) hogy a CO oxidációhoz tartozó anódos áram 0,35 V körül jelenik meg és széles potenciáltartományban lassan emelkedik; a mi kísérletünkben az oxidációs csúcs 0,81 V-nál található, ami valamivel pozitívabb, mint az irodalomban szokásosan megfigyelt 0,65-0,7 V.^{45,47} A CO-tolerancia másik jele, hogy az elektrolit hidrogénnel

való telítése után sokkal határozottabb áramnövekedés látható anódos polarizáció esetén, mint az argonos öblítés után (7. C ábra). A jelenség azzal magyarázható, hogy a kevésbé pozitív potenciálnál beinduló CO elektrooxidáció következtében szabaddá váló felületen lehetségessé válik a hidrogén disszociatív adszorpciója és oxidációja.^{45,56} Így az inert gázzal és a hidrogénnel végzett öblítés után mért CO_{ads} stripping voltammogramok közti különbség érzékenyen jelzi a CO oxidációjához szükséges minimális potenciál elérését.

Ettől bizonyos vonatkozásaiban eltérő viselkedést figyelhetünk meg a $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós platina elektrokatalizátor esetében. Az argonnal öblített elektrolitban felvett CO_{ads} stripping voltammogramban 0,15 és 0,54 V között egy széles, több komponensű előcsúcs látható, a fő oxidációs csúcs pedig a Pt/C mintához képest 0,11 V-al kevésbé pozitív potenciálon, 0,71 V-nál jelenik meg. Az előcsúcs a volfrámot tartalmazó CO-toleráns elektrokatalizátorok közös jellemzője,⁴⁷ amelynek megjelenése a hidrogénadszorpcióval kialakult volfrám-bronz (H_xWO_3) protonvesztése mellett a CO adszorbeátumok Pt/oxid határfelületen lezajló oxidációjával magyarázható.^{45,46} A folyamatban nagy szerepet tulajdonítanak a kis potenciálnál végbemenő hidrogénadszorpció során keletkező felületi OH csoportoknak.⁵⁶ A hidrogénnel végzett öblítés után egészen kis potenciálnál is jelentős oxidációs áram figyelhető meg, ami 0,15 V-nál gyors növekedésbe kezd. Ez arra utal, hogy a kompozit hordozós katalizátoron még a PtRu/C rendszernél is kevésbé pozitív potenciálnál megindul a hidrogén számára hozzáférhető helyek kialakulása, bár az adszorbeátumok elektrooxidációjához és az oxid komponens protonvesztéséhez tartozó áramjárulékok elkülönítése még további munkát igényel.

Kiegészítő stabilitásvizsgálataink alátámasztották, hogy a $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós platina elektrokatalizátor hosszú távon megőrzi elektrokémiai aktivitását (8. ábra). A stabilitásvizsgálat után végzett TEM mérés csak minimális platina szemcsenövekedést mutatott, alátámasztva az oxid-hordozó részecskestabilizáló hatására vonatkozó korábbi megfigyeléseket.



8. Ábra. A hidrogénadszorpció tartomány integrált töltésének változása a stabilitásvizsgálat során a $\text{Pt/Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ (■) és a Pt/C (▨) katalizátorok esetében a ciklusok számának függvényében. A hidrogén deszorpciójához tartozó Q_H töltést az anódos irányú polarizáció során mért adatokból hagyományos alapvonal korrekcióval határoztuk meg. Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 , polarizációsebesség: 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$. A mérések 66,7 óráig tartottak.

4. Összefoglalás

A munkában a PEM tüzelőanyag-cellák fokozott CO tűrőképességgel rendelkező elektrokatalizátorainak

fejlesztésére irányuló kutatásaink néhány eredményét mutattuk be.

Irányított felületi reakcióval ónnal módosított platina katalizátorokat hoztunk létre, amelyek egy sor más reakció mellett igen kedvező viselkedést mutatnak PEM tüzelőanyag-cellák CO toleráns anód elektro-katalizátoraként is. A fejlesztés során más fázisoktól csaknem teljesen mentes, közel sztöchiometrikus összetételű, elektrokatalitikusan aktív fcc Pt_3Sn ötvözet fázist sikerült kialakítani aktív szén hordozón. Eredményeink bizonyítják, hogy az irányított felületi reakciók módszere hatékony eszköz hordozós Pt-Sn kétfémes nanorészecskék kizárólagos előállítására, anélkül hogy ónt vinnénk magára a hordozóra.

Emellett sikerült olyan új $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit anyagot előállítanunk, ami előnyösen alkalmazható Pt alapú anód katalizátorok hordozójaként. A kompozit anyagot szoba-hőmérsékletű szol-gél szintézissel, inert gázban végzett hőkezeléssel és hidrogénben végzett gyors redukcióval állítottuk elő. Igazoltuk, hogy kedvező tulajdonságai a volfrám rutilrácsba való izovalens beépüléséhez kapcsolódnak. Az anyag előállításának kulcsa, hogy rutil csírák keletkezzenek a volfrám prekursor szintéziselegyhez adagolása előtt. A $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós Pt katalizátor felületén a CO adszorbeátumok elektrooxidációja jóval kisebb potenciálon indul meg, mint akár a Pt/C, akár a CO-toleráns kétfémes PtRu/C katalizátoron, ami a Pt/oxid határfelületi aktív helyek kialakulásával magyarázható.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Nemzeti Fejlesztési Ügynökségnek (KTIA-AIK-12-1-2012-0014) és az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA, K100793 és K77720) a kutatások anyagi támogatásáért. Köszönetet mondunk Dr. Lázár Károlynak, Dr. Hegedűs Mihálynak, Dr. Sajó Istvánnak, Dr. Bakos Istvánnak és Drotár Eszternek az elvégzett mérésekért és az értékelésükben nyújtott segítségért. Köszönjük Prof. Margitfalvi József, Dr. Göbölös Sándor és Dr. Tóth Emília hozzájárulását a CSR módszer kifejlesztéséhez. Végül köszönet illeti Dr. Sergio Rojast és az Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, CSIC (Madrid, Spain) kutatóit az elmúlt évek közös munkáiért.

Hivatkozások

- Appleby, A.J.; Foulkes F.R. *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold: New York, **1989**.
- Inzelt, Gy. *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei*, II. Kötet, Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, **1999**.
- Inzelt, Gy. *Fizikai Szemle* **2004**, 54, 252-258.
- Inzelt, Gy. *Magyar Kémikusok Lapja* **2012**, 67 (6), 178-182.
- Kriston, A.; Inzelt, Gy. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, 38, 415-424.
- Horányi, Gy. *Elektrokatalízis*, In *A Kémia Újabb Eredményei*; Csákvári, B., Szerk.; Akadémiai Kiadó: Budapest, **1990**; 71. Kötet, pp 1-179.
- Guczi, L.; Pető, G.; Beck, A.; Frey, K.; Gesztí, O.; Molnár, G.; Daróczy, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4332-4337.
- Somodi, F.; Borbáth, I.; Hegedűs, M.; Tompos, A.; Sajó, I.E.; Szegedi, A.; Rojas, S.; Fierro, J.L.G.; Margitfalvi, J.L. *Appl. Catal. A* **2008**, 347, 216-222.

9. Raskó, J.; Kiss, J. *Catal. Lett.* **2006**, *111*, 87-95.
10. Antolini, E. *J. Power Sources* **2007**, *170*, 1-12.
11. Martínez-Huerta, M. V.; Rodríguez, J. L.; Tsiouvaras, N.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Pastor, E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4249-4259.
12. Martínez-Huerta, M. V.; Rojas, S.; Gómez de la Fuente, J. L.; Terreros, P.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. *Appl Catal B: Environmental* **2006**, *69*, 75-84.
13. Tsiakaras, P.E. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 107-112.
14. Antolini, E.; Gonzalez, E.R. *Catal. Today* **2011**, *160*, 28-38.
15. Szabó, S. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *172*, 359-366.
16. Szabó, S.; Bakos, I.; Nagy, F. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *271*, 269-277.
17. Bakos, I.; Horányi, G.; Szabó, S.; Rizmayer, E.M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *359*, 241-252.
18. Györfly, N.; Bakos, I.; Szabó, S.; Tóth, L.; Wild, U.; Schlögl, R.; Paál, Z. *J. Catal.* **2009**, *263*, 372-379.
19. García-Rodríguez, S.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.; Rojas, S. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 5564-5572.
20. Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B. B.; Mayrhofer, K. J.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. *J. Catal.* **2005**, *232*, 402-410.
21. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Tfirst, E.; Tompos, A. *Catal. Today* **1998**, *43*, 29-49.
22. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Tompos, A. *Appl. Catal. A: Genaral* **2002**, *229*, 35-49.
23. Margitfalvi, J.; Hegedüs, M.; Göbölös, S.; Kern-Tálas, E.; Szedlacsek, P.; Szabó, S.; Nagy, F. *In Proc. 8th Int. Congress on Catalysis*; Berlin (West), 2-6 July **1984**, Vol. 4, pp. 903-912.
24. Vértés, Cs.; Tálas, E.; Czakó-Nagy, I.; Ryczkovski, J.; Göbölös, S.; Vértés, A.; Margitfalvi, J. *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 149-159.
25. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Szegedi, Á.; Lázár, K.; Göbölös, S.; Kristyán, S. *Catal. Today* **2002**, *73*, 343-353.
26. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Lázár, K.; Tfirst, E.; Szegedi, Á.; Hegedüs, M.; Göbölös, S. *J. Catal.* **2001**, *203*, 94-103.
27. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Tfirst, E.; Göbölös, S.; Lázár, K. *J. Catal.* **2000**, *196*, 200-204.
28. Charlton, J. S.; Cordey-Hayes, M.; Harris, I. R. *J. Less-Common Metals* **1970**, *20*, 105-112.
29. Borbáth, I.; Gubán, D.; Pászti, Z.; Sajó, I. E.; Drotár, E.; Gómez de la Fuente, J. L.; Herranz, T.; Rojas, S.; Tompos, A. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1033-1046.
30. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Tompos, A. *In Preparation of Catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal.*; Delmon, B.; Jacobs, P. A.; Maggi, R.; Martens, J. A.; Grange, P.; Poncelet, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1998**; Vol. 118, pp.195-204.
31. Vilella, I. M.; Borbáth, I.; Margitfalvi, J. L.; Lázár, K.; de Miguel, S. R.; Scelza, O. A. *Appl. Catal. A: Genaral* **2007**, *326*, 37-47.
32. Göbölös, S.; Mahata, N.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Margitfalvi, J. L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *74*, 345-352.
33. Rhodes, W. D.; Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Lázár, K.; Kovalchuk, V. I.; d'Itri, J. L. *J. Catal.* **2005**, *230*, 86-97.
34. Lázár, K.; Rhodes, W. D.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Margitfalvi, J. L. *Hyperfine Interactions* **2002**, *139/140*, 87-96.
35. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Göbölös, S. *Appl. Catal. A: Genaral* **2001**, *219*, 171-182.
36. Bocanegra, S. A.; de Miguel, S. R.; Borbath, I.; Margitfalvi, J. L.; Scelza, O. A. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2009**, *301*, 52-60.
37. Margitfalvi, J. L.; Kolosova, I.; Tálas, E.; Göbölös, S. *Appl. Catal. A: Genaral* **1997**, *154*, 1-6.
38. García-Rodríguez, S.; Somodi, F.; Borbáth, I.; Margitfalvi, J. L.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Rojas, S. *Appl. Catal. B: Environmental* **2009**, *91*, 83-91.
39. Herranz, T.; García, S.; Martínez-Huerta, M. V.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Somodi, F.; Borbáth, I.; Majrik, K.; Tompos, A.; Rojas, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7109-7118.
40. Gubán, D.; Borbáth, I.; Pászti, Z.; Sajó, I.; Drotár, E.; Hegedüs, M.; Tompos, A. *Appl. Catal. B*, **2015**, *174*, 455-470.
41. Ojifinni, R.A.; Froemming, N.S.; Gong, J.; Pan, M.; Kim, T.S.; White, J.M.; Henkelman, G.; Mullins, C.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6801-6812.
42. Gucci, L.; Beck, A.; Frey, K. *Gold Bull.* **2009**, *42*, 5-12.
43. Pereira, L.G.S.; dos Santos, F.R.; Pereira, M.E.; Paganin, V.A.; Ticianelli, E.A. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4061-4066.
44. Tseung, A.C.C.; Chen, K.Y. *Catal. Today* **1997**, *38*, 439-443.
45. Micoud, F.; Maillard, F.; Gourgaud, A.; Chatenet, M. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 651-654.
46. Maillard, F.; Peyrelade, E.; Soldo-Olivier, Y.; Chatenet, M.; Chaînet, E.; Faure, R. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 1958-1967.
47. Wang, D.; Subban, C.V.; Wang, H.; Rus, E.; DiSalvo, F.J.; Abruña, H.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10218-10220.
48. Gubán, D.; Borbáth, I.; Pászti, Z.; Sajó, I.; Drotár, E.; Tompos, A. *In XXXVII. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, Magyarország, 2014.11.03-2014.11.05; Bohner, B.; Endrődi, B., Eds.; Magyar Kémikusok Egyesülete: Szeged, **2014**, pp. 80-84.
49. Subban, C.V.; Zhou, Q.; Hu, A.; Moylan, T.E.; Wagner, F.T.; DiSalvo, F.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17531-17536.
50. Peters, E.; Mueller-Buschbaum, H.; *Z. Naturforschung B*. **1996**, *51*, 29-31.
51. Colton, R.J.; Rabalais, J.W. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 236-238.
52. Masek, K.; Libra, J.; Skála, T.; Cabala, M.; Matolín, V.; Cháb, V.; Prince, K. C. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1624-1627.
53. Warren, A.; Nylund, A.; Olefjord, I. *Int. J. Refract. Met. H.* **1996**, *14*, 345-353.
54. Jones, F.H.; Egdell, R.G.; Brown, A.; Wondre, F.R. *Surf. Sci.* **1997**, *374*, 80-94.
55. de Angelis, B.A.; Schiavello, M. *J. Solid State Chem.* **1977**, *21*, 67-72.
56. Micoud, F.; Maillard, F.; Bonnefont, A.; Job, N.; Chatenet, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1182-1193.

Design of CO tolerant anode electrocatalysts for PEM fuel cells

Fuel cells provide an economically compelling solution for “green” electric power generation. Significant part of the cost of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) can be attributed to the electrocatalysts which usually consist of carbon supported high-load Pt, although their high price and the limited availability of Pt confine the usage of fuel cells. Reducing the amount of Pt with parallel increasing of the metal dispersion is a key requirement for the implementation of fuel cells. Beside the reduction of the Pt content, CO tolerance along with the stability of the anode electrocatalysts also has to be improved. CO tolerance is a key issue as the hydrogen fuel generally contains CO impurity that

poisons Pt. It is found that the CO can adsorb very strongly on the Pt surface, blocking the active sites for the hydrogen oxidation reaction and causing a large decrease in the electrode performance. In order to reduce this poisoning issue, various approaches have been attempted. A common approach consists of the utilization of a second oxophilic metal in the Pt-based anode catalyst. The secondary elements such as Ru, Mo, W, Ni or Sn are less noble than Pt and thus activate water at lower potential leading to accelerated CO₂ formation rates (the so-called “bifunctional mechanism”), which may be further modulated by the “electronic effect”, i.e., the modification of the electronic interaction between Pt and the CO adsorbate.

In this contribution selected results of the research work concerning on development of novel electrocatalysts with enhanced electrochemical properties for fuel cell applications are presented. Several strategies, such as the development of Pt-Sn alloys supported on active carbon or modification of the carbon support with electroconducting mixed-oxides are currently under investigation.

Understanding the surface chemistry that controls the formation of bimetallic surface species has been a goal of research for many years. Despite the tremendous efforts done in this field the focal issue is still the same, that is (i) how to control the surface reactions involved in the formation of bimetallic surface entities and (ii) how to create an intimate contact between the two metals? During decades of research activity we have accumulated a detailed knowledge on the preparation of different types of supported E_x-M_y ($E = \text{Sn, Ge}$; $M = \text{Pt, Pd, Rh, Ru}$) catalysts with exclusive formation of metal-metal interaction and high E/M ratios by Controlled Surface Reactions (CSR). The net result is the formation of Sn-Pt alloy-type surface species as evidenced by Mössbauer spectroscopy. Catalysts prepared in this way showed unique properties in variety of reactions.

There is widespread consensus that the Pt_3Sn alloy phase is the most active one in the CO electrooxidation. In this contribution our results obtained in the development of the alloy-type SnPt/C electrocatalysts with wide range of the Pt/Sn ratios ($\text{Pt/Sn} = 0.8\text{--}12.5$) and exclusive Sn-Pt interaction prepared by means of CSR are presented. Upon using reaction temperature $T_r = 70\text{--}120^\circ\text{C}$, different number of consecutive tin anchoring periods and atmospheric H_2 pressure, SnPt/C catalysts with relatively low tin content ($\text{Pt/Sn} > 3$) were obtained. A clear correlation between Pt_3Sn content and the electrocatalytic performance has also been established. The decrease of $E_{\text{CO, onset}}$ from 620 to 210 mV and $E_{\text{EtOH, onset}}$ from 310 to 100 mV has been observed on the Pt/C and SnPt/C catalyst ($\text{Pt/Sn} = 4$), respectively. According to our best knowledge, such low onset potential has never been published before for the oxidation of ethanol.

Upon using higher temperature ($T_r = 170^\circ\text{C}$), hydrogen pressure ($p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$) and increased number of consecutive tin anchoring periods, higher loading of Sn over Pt/C catalyst ($\text{Pt/Sn} < 3$) within significantly shorter reaction time was achieved. As demonstrated by XRD the incorporation of Sn onto Pt/C was achieved satisfactorily yielding a near-stoichiometric fcc Pt_3Sn alloy phase along with a certain amount of the $\text{Pt}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ solid solution. The content and dispersion of the fcc Pt_3Sn phase within the electrocatalysts can be controlled by tuning the reaction conditions of CSR. No evidence of the presence of SnO_2 phases in the Sn-modified Pt/C samples were found by means of the XRD and EDS analysis. According to *in situ* XPS studies the pre-treatment in hydrogen at 350°C resulted in complete reduction of tin to Sn^0 . These results demonstrate that

the method of CSR is a powerful tool to create Pt-Sn bimetallic nanoparticles exclusively, without tin deposition onto the carbon support. The performance of the intermetallic SnPt/C catalysts in the CO and methanol electrooxidation reactions depends on the actual composition of the exposed surface and the size of the bimetallic particles. In the consecutive tin introduction the decrease of the amount of SnEt_4 precursor added per period, accompanied with an increase of the number of anchoring periods, resulted in an increase of the activity in both electrooxidation reactions as a consequence of the optimal balance between the Pt/Sn ratio, the amount of the fcc Pt_3Sn phase and the metal particle size. It was demonstrated that the performance of the fcc Pt_3Sn is superior to that of the hcp PtSn alloy phase and increasing of the tin content above a certain (optimal) amount gives rise to a negative effect on the catalyst performance in both CO and methanol oxidation reactions.

Another way to utilize the bifunctional mechanism for improving the CO tolerance of the electrocatalyst is to bring the Pt particles in close contact with an oxide which is (i) stable under the electrochemical reaction conditions, (ii) electroconductive, (iii) generates OH groups as oxidants for CO at low potential and (iv) stabilizes the Pt particles at small size and narrow size distribution. Ti-W mixed oxides are good candidates for this role.

Accordingly, efforts were made to find the optimum experimental conditions with the aim to get $\text{Pt/Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ catalysts with enhanced CO tolerance. Novel $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ composite materials, which can be used as a conductive and corrosion resistant support in the PEMFC application, have been prepared by using a low temperature sol-gel-based multistep synthesis route. The challenge in the preparation of this material is that the preferable properties are linked to isovalent substitution of tungsten into the rutile lattice. Preliminary formation of the rutile phase in the presence of activated carbon at room temperature has been proved to be prerequisite for complete W incorporation into the rutile- TiO_2 lattice upon reductive treatment at 650°C . In spite of the air exposure, incorporated tungsten was confirmed to be predominantly in the +4 oxidation state by XPS. Homogeneous distribution of Ti and W atoms and coexistence of the mixed oxide with active carbon was confirmed by energy dispersive X-ray spectrometry. The uniform distribution of highly dispersed Pt particles in the 40 wt% $\text{Pt/Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ composite anode electrocatalysts was verified via TEM technique. Enhanced CO tolerance of the electrocatalyst prepared using the $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2\text{-C}$ composite material with high degree of W incorporation was evidenced by the appearance of a CO-oxidation related “pre-peak” between 150 and 540 mV and by a shift of the maximum of the main CO oxidation peak towards negative directions, from 820 mV to about 710 mV (vs. reversible hydrogen electrode) in the CO_{ads} stripping voltammogram. In fact, performance exceeding that of the PtRu/C benchmark was observed in H_2 -purged CO_{ads} stripping. At the same time, considerable stability for this electrocatalyst was also demonstrated.

Amfifil polimer kotérhálók: egy újszerű nanoszerkezetű anyagcsoport

SZABÓ Ákos^a, MEZEY Péter^{a,b}, FODOR Csaba^a, DOMJÁN Attila^c, KALI Gergely^{a,d}, STUMPHAUSER Tímea^a, ERDŐDI Gábor^{a,e}, Ralf THOMANN^f, NÉMETH Péter^g, SZANKA István^a, ILLÉS Gergely^{a,h}, HARASZTI Márton^{a,i}, PÁSZTOR Szabolcs^a, BÓTA Attila^j, WACHA András^j, SÜVEGH Károly^k és IVÁN Béla^{a,*}

^aMTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., H-1117 Budapest, Magyarország

^bjelenleg: BorsodChem Zrt., Pattantyús Ábrahám körút 12., H-2100 Gödöllő, Magyarország

^cMTA TTK SZKI NMR Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., H-1117 Budapest, Magyarország

^djelenleg: Universität des Saarlandes, Campus C 4.2, D-66123 Saarbrücken, Németország

^eThe Lubrizol Corporation, Brecksville Road 9911, OH-44141 Cleveland, Amerikai Egyesült Államok

^fAlbert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Str. 21., D-79104 Freiburg, Németország

^gMTA TTK AKI Plazmakémiai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., H-1117 Budapest, Magyarország

^hjelenleg: Egis Gyógyszergyár Zrt., Keresztúri út 30-38., H-1116 Budapest, Magyarország

ⁱjelenleg: European Commission, B-1049 Brüsszel, Belgium

^jMTA TTK AKI Biológiai Nanokémia Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., H-1117 Budapest, Magyarország

^kELTE TTK Analitikai Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A., H-1117 Budapest, Magyarország

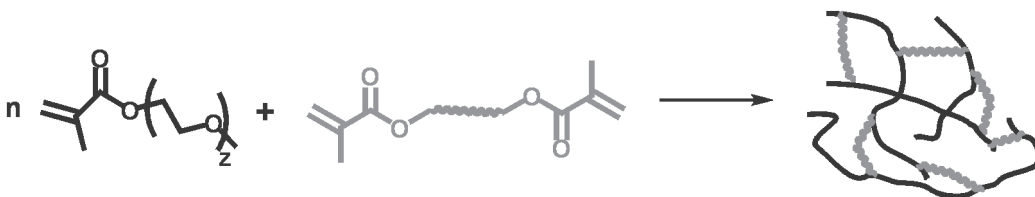
1. Bevezetés

Napjaink technológiai fejlődése számos új, különleges tulajdonságú anyag kifejlesztését igényli, és ez csak intenzív kémiai és anyagtudományi kutatásokkal valósítható meg. Ezeknek a kutatásoknak jelentős hányada különleges szintetikus makromolekuláris anyagi rendszerek előállítására irányul. Ez utóbbi anyagcsaládba tartoznak az amfifil polimer kotérhálók.¹⁻⁴ Ezek olyan háromdimenziós térhálós polimerek, amelyekben különböző filicitású (jellemzően hidrophil és hidrophób) polimer láncok vagy láncszakaszok (szegmensek) vannak kovalensen egymáshoz kapcsolva. Az utóbbi időben számos amfifil kotérhálót előállítottak, és napjainkra már gyakorlati alkalmazások is ismertté

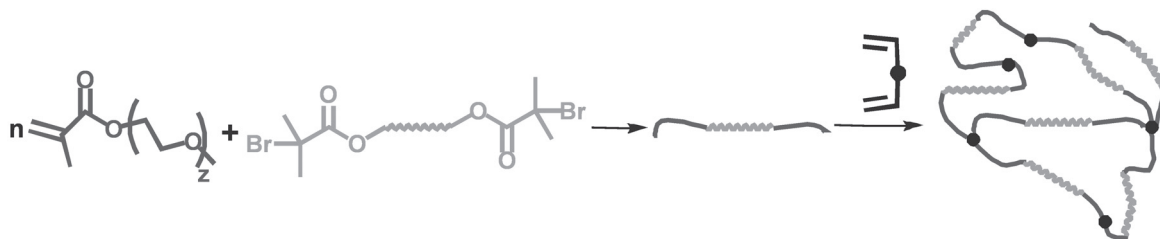
váltak, többek között kontaktlencsékben alkalmaznak ilyen anyagokat.⁵⁻⁷ Közleményünkben ezt a különleges szerkezettel és tulajdonságokkal rendelkező anyagcsoportot mutatjuk be eddigi kutatási eredményeink összegzése révén.

2. Az amfifil kotérhálók előállítási módszerei

Amfifil polimer kotérhálókat három fő eljárás segítségével állíthatunk elő: makromonomer módszerrel (1. ábra), szekvenciális élő polimerizációval (2. ábra) és kapcsolt makromonomer módszerrel (3. ábra).

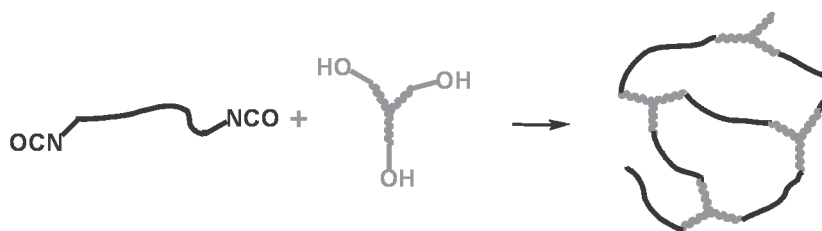


1. Ábra. Amfifil kotérhálók előállítása makromonomer módszerrel.



2. Ábra. Amfifil kotérhálók előállítása szekvenciális polimerizációval.

* Tel.: +36-1-3826-512; e-mail: ivan.bela@ttk.mta.hu



3. Ábra. Amfil kotérháló előállítása kapcsolt makromonomer módszerrel.

2.1. Makromonomer módszer

Az egyik előállítási lehetőség a makromonomer módszer (1. ábra), amikor az egyik monomerrel kopolimerizálják (leggyakrabban szabad gyökös polimerizációval) a másikat polimer láncvégmódosított származékát, ahol a lánc mindkét végén polimerizációra képes funkció csoportot alakítanak ki. Ez a módszer kitűnően alkalmazható számos térhálósítószer, többek között poliizobutilént (PIB) tartalmazó amfil kotérháló előállítására. A PIB egy számos előnyös tulajdonságot mutató, kis üvegesedési hőmérséklettel rendelkező hidrofób polimer. Előnyös tulajdonságai közül említésre méltó kémiai inertisége, biokompatibilitása és jó gázzáró képessége. Jól definiált szerkezetű PIB-et kvázilő karbokationos polimerizációval állíthatunk elő, amelyben a láncnövekedésre képes karbokationos láncvég egyensúlyban van az inert láncvéggel, és az egyensúly eltolódása az utóbbi speciesz felé megakadályozza irreverzibilis láncletörő folyamatok (láncátadás vagy lánczáródás) lejátszódását.⁸ Ennek az eljárásnak a segítségével könnyen kialakíthatók láncvégi funkció csoportok, amelyek további láncvégmódosítási reakciókban többek között gyökösen könnyen kopolimerizálható metakrilát végcsoporttá alakíthatók. Ily módon makromonomer módszerrel számos amfil kotérhálót állítottunk elő PIB térhálósítószerrel, így poli(N,N-dimetilaminoetil-metakrilát)-*l*-poliizobutilén⁹ (az „*l*” az angol „linked by” = „térhálósítva a következővel” kifejezés rövidítése), poli(metakrilsav-*l*-poliizobutilén),¹⁰ poli(N,N-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén,^{11,12} poli(2-hidroxi-*l*-metakrilát)-*l*-poliizobutilén,¹³ poli(N-izopropil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén,¹⁴ poli(N-vinylimidazol)-*l*-poliizobutilén¹⁵ és poli(poli(etilén-glikol)-metakrilát)-*l*-poliizobutilén^{16,17} amfil kotérhálókat. A PIB mellett egyéb térhálósítószereket is használtunk, például metakrilát-telekelikus politetrahidrofuránt, amellyel poli(N-vinylimidazol)-*l*-politetrahidrofuran amfil kotérhálókat szintetizáltunk.¹⁸⁻²¹

2.2. Szekvenciális polimerizáció

Egy következő előállítási lehetőség a szekvenciális polimerizáció (2. ábra), amikor az egyikfajta polimerrel mint bi- vagy multifunkciós makroiniciátorral végezzük el a másikat monomer, és ezzel párhuzamosan vagy ezt követően a bi- vagy multifunkciós térhálósítószer polimerizációját. Ezen módszer alkalmazása során előnyt jelentenek, illetve, amikor a keresztkötőt nem egyszerre polimerizáljuk az összetevő monomerjével, nélkülözhetetlenek az irreverzibilis láncletörő lépéseket kiküszöbölő élő polimerizációs eljárások, amelyekben a láncvégek a monomerek elfogyása után is megőrzik aktivitásukat. Ily módon lehet ún. modell amfil kotérhálókat is előállítani, amikor a térhálópontok közötti láncok szűk eloszlásúak és átlagos hosszuk ismert.²²⁻²⁴

Ezzel a módszerrel készültek többek között poli(poli(etilén-glikol)-metakrilát)-poliizobutilén (PPEGMA-PIB) kotérháló, ahol először egy poliizobutilén lánc mindkét végére iniciátor-csoportot építettünk ki, majd ezzel elvégeztük különböző PEGMA monomerek élő gyökös polimerizációját, ezt követően pedig etilén-glikol-dimetakrilát polimerizációjával (ahol az előzőleg előállított PPEGMA-*b*-PIB-*b*-PPEGMA triblokk-kopolimer volt a makroiniciátor) kapcsoltuk térhálóvá a láncokat.¹⁷

2.3. Kapcsolt monomer módszer

A harmadik előállítási lehetőség az úgynevezett kapcsolt monomer módszer (3. ábra). Ebben az esetben a kétfajta láncot külön-külön polimerizáljuk, és olyan láncvégi vagy láncmenti funkció csoportokkal látjuk el, amelyek egymással történő reakciója a kétfajta lánc kovalens összekapcsolódását eredményezi. Ilyen kapcsolási reakciók lehetnek például az izocianát- és hidroxil-csoportok közti reakció, vagy az úgynevezett klikk-kémiai (pl. azid-alkin) reakciók. Erre a módszerre példa a háromágú, hidroxil-végű PIB és izocianát-telekelikus lineáris poli(etilén-glikol) (PEG) összekapcsolásával előállított PIB-PEG kotérháló,²⁵ valamint az azid-végű négyágú poli(*n*-butil-akrilát) (PBA), illetve polisztirol (PS) és propargil-telekelikus PEG klikk-reakciójában keletkező PBA-PEG és PS-PEG kotérháló.²⁶

3. Amfil kotérháló jellemzése

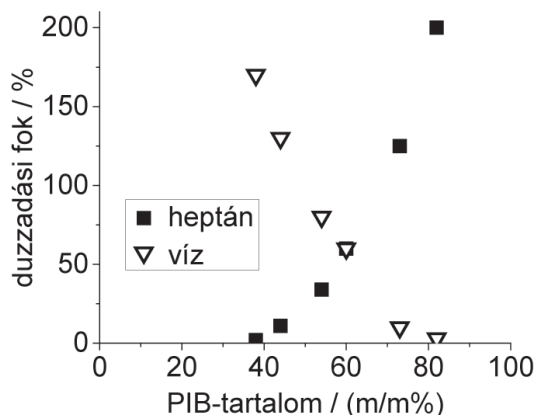
3.1. A kotérháló összetétele

A térháló, így az amfil kotérháló jellemzésénél is az egyik legfontosabb adat a térhálósítási reakció sikerességét jellemző gélhányad, vagyis hogy a reakcióban kapott termék tömegének hányad része oldható ki az oldószer jó oldószerével.

A térháló összetételének meghatározása végett elemánszisz vizsgálataknak is alávetik az amfil kotérhálókat. Ez a módszer főleg akkor szolgáltat megbízható eredményeket, ha csak az egyik összetevő tartalmaz egy elemánszisz könnyen kimutatható atomot (pl. nitrogén).^{11,14,18,20}

3.2. Duzzadási vizsgálatok

Az amfil kotérháló egyik legfontosabb jellemzője, hogy mind poláris, mind apoláris oldószerben duzzadnak. A 4. ábrán makromonomer módszerrel előállított poli(dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB) kotérháló tömeg szerinti duzzadási fokai láthatók különböző oldószerekben. A várakozásnak megfelelően a hidrofób PIB-tartalom növekedésével a heptánban mért duzzadási fok nő, a vízben mért pedig csökken.¹¹

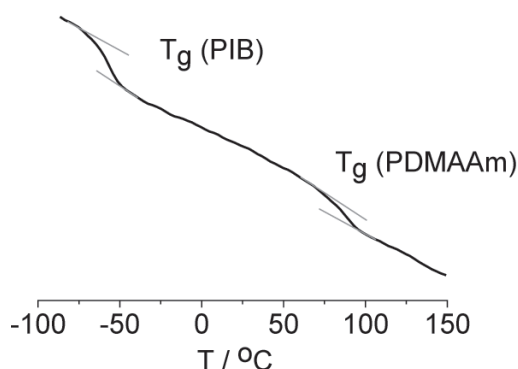


4. Ábra. PDMAAm-l-PIB kotérhálók duzzadása különböző oldószerekben.¹¹

Az amfifil kotérhálók duzzadási kinetikája eltér a hidrogéleknél leírtaktól. Időfüggő duzzadásvizsgálatokkal, valamint szilárd NMR és pozitronannihilációs mérésekkel anomális, négy elkülöníthető szakasszal rendelkező duzzadási mechanizmust sikerült kimutatni PNVIm-l-PTHF kotérhálókban.¹⁹

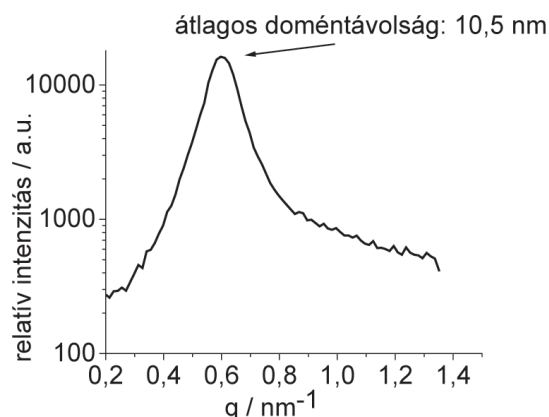
3.3. Az amfifil kotérhálók szerkezete

Az amfifil kotérhálók szerkezete különlegesnek mondható, mivel egymással nem elegyedő polimer láncokból épülnek fel, amelyek azonban, mivel kovalensen vannak egymáshoz kapcsolva, nem tudnak makroszkópiusan elkülönülni, és így nanoméretű fázisszeeparációt eredményeznek. Ennek jelenléte többek között pásztázó kalorimetriás vizsgálatokkal (DSC) igazolható, amennyiben a kétfajta szegmens üvegesedési hőmérséklete számottevően eltér egymástól. Ha ugyanis a kalorimetriás görbén két elkülönült, az egyes szegmensekhez rendelhető üvegesedési átmenetet látunk, az a fázisszeeparáció jelenlétére utal. Az 5. ábra egy PDMAAm-l-PIB kotérháló DSC-görbéjét mutatja, amelyen mind a PIB, mind a PDMAAm fázisokhoz rendelhető üvegesedési átmenet megjelenik, alátámasztva a fáziselkülönült szerkezetet.¹²



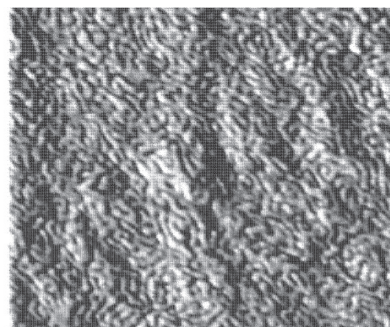
5. Ábra. PDMAAm-l-PIB amfifil kotérháló pásztázó kalorimetriás (DSC) görbéje.¹²

Amennyiben a kotérháló egyik összetevője kristályosodásra hajlamos, a DSC görbén az olvadási csúcs is megjelenhet, amelynek integráljából megbecsülhető a kristályos hányad.^{18,21}



6. Ábra. PDMAAm-l-PIB kotérháló kisszögű röntgenszórási (SAXS) görbéje.¹² (q a szórási vektor).

A nanoméretű fázisszeeparáció vizsgálatára szolgálnak a kisszögű röntgenszórásos (SAXS) mérések is, amelyek a nanoméretű periodicitás jelenlétét és az átlagos doméntávolságot adják meg. A 6. ábrán egy PDMAAm-l-PIB kotérháló SAXS-görbéje és a csúcsmaximumból számolt, a 10 nanométeres mérettartományba eső átlagos doméntávolság érték látható.¹²

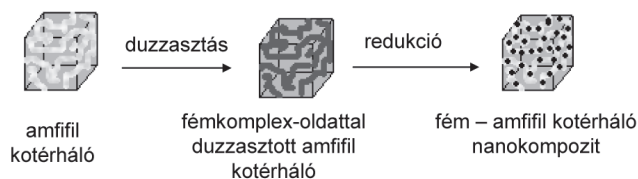


7. Ábra. PDMAAm-l-PIB kotérháló atomi erőmikroszkópiás (AFM) képe (500x500 nm).¹²

A morfológia vizsgálatára gyakran atomi erőmikroszkópiás (AFM) méréseket használnak. Egy fázis módú képen például a különböző keménységű polimer szegmensek jelennek meg különböző színnel (7. ábra).¹² Ezekből a képekből a különböző fázisokra jellemző méreteken kívül a morfológiáról is képet kaphatunk. Az amfifil kotérhálók morfológiája a blokk-kopolimereknél tapasztalttól némileg különböző módon változik az összetétellel. A legjelentősebb különbség, hogy az amfifil kotérhálók esetében a blokk-kopolimerekhez képest sokkal szélesebb összetételtartományban stabil a kölcsönösen folytonos morfológia. Ez látható a 7. ábrán is, amelyen a sötétebb részek a lágyabb PIB-, a világosabbak pedig keményebb PDMAAm-tartalmú doméneket jelölnek. Az ilyen morfológia kialakulása során a kotérhálót alkotó összetevők külön-külön is folytonos, összefüggő háromdimenziós fázisokat alkotnak, amelyek a makroszkópikus szételegyedés gátlása miatt egymásba fonódva egy giroid-szerű szerkezetet képeznek.

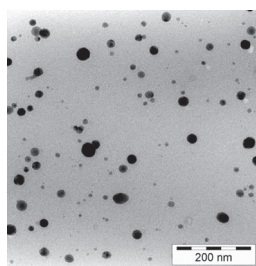
4. Amfifil kotérhálók mint nanotemplátok

Az amfifil kotérhálók egyik felhasználási lehetősége, amely az anyagtudományok számára oly vonzóvá teszi ezt az anyagszámot, a nanotemplátként történő alkalmazás. Ennek lényege, hogy a kölcsönösen folytonos morfológiájú kotérhálóban szelektíven az egyik, reaktorként viselkedő fázisban alakítunk ki egy újabb szilárd anyagot, míg a másik polimer fázis inert „falként” biztosítja a nanométeres mérettartományba eső karakterisztikus méretet, és képes meggátolni a képződött nanorészecskék aggregációját (8. ábra).



8. Ábra. Fém nanorészecskék előállítása amfifil kotérhálókkal mint nanotemplátokkal.

Ily módon sikerült PDMAAm-*l*-PIB kotérhálóban ezüst nanorészecskéket előállítani. A transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) felvételek (9. ábra) igazolják a fém nanorészecskék keletkezését. A kapott polimer-nanorészecske hibrid katalitikus aktivitást mutatott a nitrobenzol nátrium-borohidrides redukciójában mint modellreakcióban.¹² További, nanoreaktornak különösen



9. Ábra. PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálóban mint nanotemplátban előállított ezüst nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) képe.¹²

alkalmas makromolekuláris rendszerek a PNVIm-*l*-PTHF kotérhálók, amelyek az N-vinylimidazol monomer egységek komplexképző sajátosságai miatt jó fémion-megkötő tulajdonságot mutatnak. Ezekben a kotérhálóban ezüst, réz, vas-oxid és palládium nanorészecskéket állítottunk elő.²⁰

5. Összefoglalás

Az amfifil kotérhálók, ezek a háromdimenziós makromolekuláris anyagi rendszerek, amelyekben különböző filicitású polimer láncok vannak kovalensen egymáshoz kapcsolva, ígéretes új típusú nanoszerkezetű anyagok. Elsősorban a bennük fellépő nanoméretű fáziszeválasztás révén számos lehetőséget rejtenek magukban, amelyek többek között eddig nem ismert nanohibrid anyagi rendszerek és bioanyagok létrehozását teszik lehetővé.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetet mondani Szauer Juditnak (MTA TTK AKI) a pásztázó kalorimetriás (DSC) mérésekért és Dr. Medzihradsky-Schweiger Hedvignek (Eötvös Loránd Tudományegyetem) az elemanalízis mérésekért. Az anyagi támogatásért köszönetet mondunk az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA K75182, K81592, K112094, IN64295 és T046759) és a Kutatási és Technológiai Innovációs Alapnak (KTIA AIK 12-1-2012-0014), valamint az NMR-készülékért a GVOP-3.2.1.-2004.04.0210/3.0 projektnek.

Hivatkozások

1. Patrickios, C. S.; Georgiou, T. K. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2003**, 8, 76-85.
2. Erdődi, G.; Kennedy, J. P. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 1-18.
3. Mespuille, L.; Hedrick, J. L.; Dubois, P. *Soft Matter* **2009**, 5, 4878-4892.
4. Weber, M.; Stadler, R. *Polymer* **1988**, 29, 1064-1070.
5. Kunzler, J.; Ozark, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 1081-1089.
6. Hirt, T.; Lohmann, D.; Hopken, J.; Liu, Q. PCT Int Pat Appl WO9749740, 1997
7. Ajello, E. M.; Lohmann, D.; Hopken, J.; Domschke, A. PCT Int Pat Appl WO9917917, 1999
8. Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers: München, New York, **1992**.
9. Süvegh, K.; Domján, A.; Vankó, Gy.; Iván, B.; Vértess, A. *Macromolecules* **1998**, 31, 7770-7775.
10. Haraszi, M.; Tóth, E.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4952-4958.
11. Mezey, P. Poli (N,N-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók előállítása, szerkezeti jellemzése és nanohibridjeik, PhD értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, 2009.
12. Mezey, P.; Domján, A.; Iván, B.; Németh, P.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2010**, 102, 500-501.
13. Domján, A.; Erdődi, G.; Wilhelm, M.; Neidhofer, M.; Landfester, K.; Iván, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2003**, 36, 9107-9114.
14. Kali, G.; Vavra, Sz.; László, K.; Iván, B. *Macromolecules* **2013**, 46, 5337-5344.
15. Stumphauser, T.; Fodor, Cs.; Iván, B. publikálás alatt.
16. Iván, B.; Fodor, Cs.; Haraszi, M.; Kali, G.; Pásztor, Sz.; Erdődi, G.; Domján, A.; Szabó, Á.; Szabó, S.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2012**, 107, 211-212.
17. Szabó, Á.; Iván, B. publikálás alatt.
18. Fodor, Cs.; Kali, G.; Iván, B. *Macromolecules* **2011**, 44, 4496-4502.
19. Domján, A.; Fodor, Cs.; Kovács, Sz.; Marek, T.; Iván, B.; Süvegh, K. *Macromolecules* **2012**, 45, 7557-7565.
20. Fodor, Cs. Poli(N-vinil-imidazol)-*l*-politetrahydrofurán amfifil polimer kotérhálók és gélek, PhD értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, 2011.
21. Fodor, Cs.; Domján, A.; Iván, B. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3714-3724.
22. Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2007**, 40, 2192-2200.
23. Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Langmuir* **2007**, 23, 10746-10755.

23. Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S. *J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4289-4301.
24. Erdődi, G.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 959-962.
25. Illés, G.; Iván B. *publikálás alatt*.

Amphiphilic polymer conetworks: a novel class of nanostructured materials

There has been significant research and development in the field of amphiphilic polymer conetworks in recent years. These are relatively new class of cross-linked polymeric materials with unique structures and properties. Amphiphilic polymer conetworks are three-dimensional cross-linked macromolecular structures in which immiscible hydrophilic and hydrophobic polymer chains are covalently coupled to each other. These structures can be synthesized by three main methods, i.e. the macromonomer method,⁸⁻²¹ sequential polymerization^{17,21-23} and coupling with functional groups.^{24,25} The general scheme of the macromonomer method is shown in Figure 1 which displays the formation of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)-*l*-polyisobutylene amphiphilic by the free radical copolymerization of poly(ethylene glycol) methacrylate with methacrylate-telechelic polyisobutylene as macromolecular cross-linker. Typical examples of conetworks, synthesized by the macromonomer method, are poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene (PDMAAm-*l*-PIB, „*l*” means „linked by”) and poly(*N*-vinylimidazole)-*l*-polytetrahydrofuran conetworks. These later type of conetworks are especially important because the imidazole ring plays a fundamental role in the essential biomacromolecules, such as DNA, RNA and proteins, certain vitamins and also in pharmaceutical compounds.

The sequential polymerization technique involves the synthesis of block copolymers with required chemical structure and composition by one of the living polymerization techniques which is followed by subsequent polymerization with a di- or multifunctional monomer. This results in a network structure in which the core formed by the multifunctional monomer provides the cross-linking points. The preparation of amphiphilic conetworks composed of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate-*b*-polyisobutylene-*b*-poly(poly(ethylene glycol) methacrylate ABA triblock copolymer, cross-linked with a bifunctional monomer is shown in Figure 2.¹⁷

Coupling of macromolecules bearing suitable functional groups which can react efficiently with each other also offers an excellent possibility to obtain quite well-defined conetwork structures. As an example, Figure 3 displays the coupling of three-arm star hydroxyl-telechelic polyisobutylene with isocyanate-telechelic poly(ethylene glycol) which resulted in a unique amphiphilic conetwork composed of these two biocompatible polymers, that is poly(ethylene glycol) and polyisobutylene chain segments.²⁴

Amphiphilic polymer conetworks possess special swelling properties since they swell both in polar and apolar solvents as shown in Figure 4, and show abnormal swelling kinetics.^{9,19} An

example for the swelling characteristic of amphiphilic conetworks is shown in Figure 4, which displays the equilibrium swelling ratios in water as polar solvent and heptane as apolar solvent as a function of conetwork composition for the poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic conetworks.¹¹ This unique swelling behavior demonstrates the amphiphilic property of these new materials, on the one hand. This special property can be utilized especially in the biomaterial field because amphiphilic conetworks with selected components possess outstanding biocompatibility and blood compatibility, on the other hand.² Due to the presence of covalently coupled immiscible polymers, nanosized phase-separation easily occurs in amphiphilic conetworks which have been studied by differential scanning calorimetry (DSC), small-angle X-ray scattering (SAXS) (Figure 6) and atomic force microscopy (AFM). The last one, AFM is an appropriate tool to investigate also the morphology of biphasic polymer structures with elastic and hard (plastic) domains as presented in Figure 7. It has been found that the formation of cocontinuous (bicontinuous) morphology can occur in a quite wide composition range in amphiphilic conetworks in contrast to block copolymers. This provide an unprecedented opportunity to utilize these cross-linked macromolecular assemblies in a variety of unique applications ranging from novel nanostructured materials to high-tech advanced materials, biocompatible products, drug release matrices, environment protection etc.

Amphiphilic polymer conetworks can be applied as nanotemplates (nanoreactors) which means that nanoparticles can be formed by different chemical reactions in their nanosized domains. As shown in Figure 8, this synthesis involves the swelling of the amphiphilic conetworks with the suitable salt solution followed by the reduction with appropriate reducing agent in the amphiphilic hydrogel. An example is the formation of silver nanoparticles in poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene conetworks as presented in Figure 9 which indicates the formation of silver nanoparticles in the range of 5-20 nm sizes inside the conetwork. The resulting silver nanoparticles show the surface plasmon resonance effect and have been found to possess excellent catalytic activity in a model reaction. These novel nanocatalysts can be reused many times without significant loss in their catalytic activity. This indicates that such nanohybrids may provide a series of new nanocatalyst systems with high efficiency, and long stability and lifetime for applications in many cycles of a variety of chemical processes. Other amphiphilic conetwork based nanohybrids were also prepared by the use of poly(*N*-vinylimidazole)-*l*-polytetrahydrofuran conetworks. In such conetworks, the strong complexing ability of the imidazole ring toward a large variety of metal ions can be utilized to obtain a broad range of metal or metal oxide containing nanohybrid materials. Poly(*N*-vinylimidazole)-*l*-polytetrahydrofuran based nanohybrids containing silver, copper, palladium and iron oxide nanoparticles have already been successfully prepared and investigated.²⁰ These promising new results offer numerous new research and development possibilities to obtain various novel, unique biomaterials and nanohybrids unknown so far with special structures, properties and high added value.

Makrociklusos vegyületekbe ékelődés hatása a fényelnyelést követő folyamatokra

BICZÓK László,* MISKOLCZY Zsombor, MEGYESI Mónika és HARANGOZÓ József Gábor

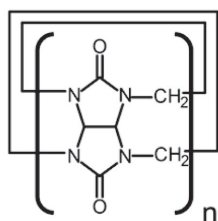
MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Magyar tudósok körútja 2., 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

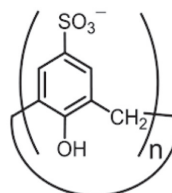
A fénnel előidézett kémiai változások alapvető szerepet játszanak a modern technológiákban, mert nagyon kis térrészben, lokálisan is megvalósíthatók, a fény intenzitásának vagy hullámhosszának változtatásával könnyen szabályozhatók, és nagy reakciósebesség eléréséhez nem szükséges magas hőmérséklet. A fotokémiai folyamatok szelektivitása sokszor lényegesen jobb, mint a termikus reakcióké, és gyakran közvetlenül előállíthatók olyan termékek, melyek egyébként csak több lépésben nyerhetők. A fény azonban nemcsak a kémiai átalakulásokhoz szükséges energiaforrásként, hanem információ hordozóként is alkalmazható. Oldatok fényelnyelési sajátásaiból következtethetünk a komponensek közötti kölcsönhatásra, vagy az oldott anyagok mennyiségére. A kibocsátott fény intenzitása, hullámhossza, polarizációfoka és ezek időbeli változása sokoldalú, nagy érzékenységgel detektálható információt nyújt a gerjesztett molekulák mikrokozmoszteréről és átalakulásairól.

A molekulák fényelnyelést követő folyamatai alapvetően megváltoztathatók, ha azokat makrociklusos vegyületek

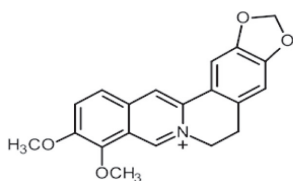
üregébe építjük be. E jelenség felhasználható például lézerfestékek fotostabilitásának növelésére,¹ különféle analitikai módszerek,² vagy fénnel szabályozható tulajdonságú anyagok³ és felületek kifejlesztésére. Makrociklusokat nanoreaktorként is alkalmazták fotoaddíciós folyamatok hatékonyságának és szelektivitásának javítására.⁴ A vízoldható makrociklusok közül a régóta használt ciklodextrinek nagy hátránya, hogy az üregükbe kötődés egyensúlyi állandója kicsi. Ezért egyre inkább előtérbe kerülnek a sokkal stabilabb szupramolekulákat alkotó kukurbit[n]urilokkal (CBn) és 4-szulfonáto-kalix[n]arénekkel (SCXn) (1.Ábra) kapcsolatos kutatások. A két metilénsoporttal összekapcsolt n darab glikoluril egységből álló, hordó alakú CBn vegyületcsalád különböző méretű tagjait először 2000-ben sikerült előállítani.⁵ A flexibilis vázú, 4-szulfonáto-fenol csoportokat tartalmazó SCXn homológok pedig 1987 óta ismertek.⁶ Mindkét makrociklus típus közös jellemzője, hogy nem toxikusak, és erősen kötődnek pozitív töltésű szerves vegyületekhez. E tulajdonságok miatt különösen jól alkalmazhatók biokompatibilis szupramolekuláris szerkezetek alkotórészeként, vagy gyógyszerhatóanyag hordozóként.⁷⁻¹⁰



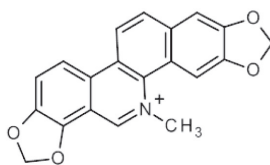
Kukurbit[n]uril (CBn)



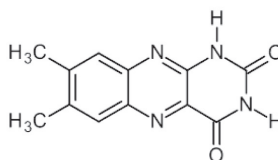
4-Szulfonáto-kalix[n]arén (SCXn)



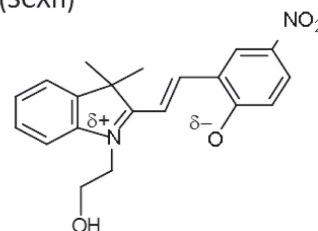
Berberin (B⁺)



Szangvinarin (SA⁺)



Lumikróm (Lc)



transz-Merocianin (t-MC)

1. Ábra. A kutatások során használt vegyületek szerkezeti képlete.

Munkánk során rákellenes hatású alkaloidoknak, a B2 vitamin bomlástermékének, a lumikrómnak és egy fény hatására reverzibilis szerkezetváltozásra képes anyagnak CBn és SCXn üregbe ékelődését tanulmányoztuk. Fő célunk annak a megismerése volt, hogy a szupramolekuláris komplex képződése miként befolyásolja a fluoreszcenciás sajátosságokat, nukleofil addíciót, fotooxidációt, fototautomerizációt,

protonálódást és a fotokróm átalakulásokat. Vizsgálni kívántuk azt is, hogy a makrociklus mérete és szerkezete hogyan hat ezekre a folyamatokra. E kutatások során alkalmazott vegyületek képletét az 1. Ábra mutatja. A használt makrociklusok és a különböző ciklodextrinek üregének méretét az 1. Táblázatban hasonlítottuk össze.¹¹ SCX6-ra és SCX8-ra vonatkozó adatokat nem lehet

* Tel.: (+36) 1 382 6614 ; e-mail: biczok.laszlo@ttk.mta.hu

megadni, mert többféle konformációt vehetnek fel oldatban, és térszerkezetük komplexképződéskor változhat.

1. Táblázat. Makrociklusos vegyületek üregének mérete számításba véve az atomok van der Waals sugarát¹¹

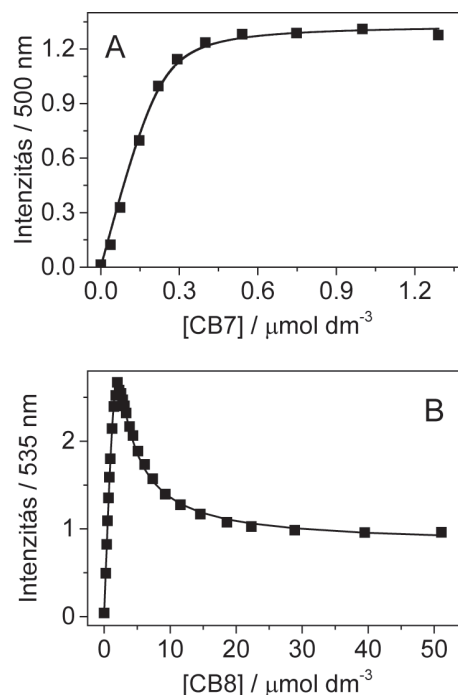
	Üreg	Üreg átmérő (nm)		Üreg térfogat (nm ³)
	magasság (nm)	legkisebb	legnagyobb	
CB7	0,91	0,54	0,73	0,279
CB8	0,91	0,69	0,88	0,479
SCX4 ¹²	a	a	a	0,120 - 0,102
α -ciklodextrin	0,79	0,47	0,53	0,174
β -ciklodextrin	0,79	0,60	0,65	0,262
γ -ciklodextrin	0,79	0,75	0,83	0,427

^a flexibilitás miatt nem határozható meg pontosan

2. Berberin beékelődés kukurbiturilokba

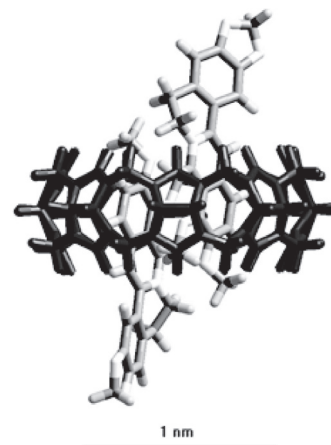
A berberin (B^+) egy gyógyhatású természetes izokinolin alkaloid, mely vízben elhanyagolható mértékben fluoreszkál. A 7 glikuril egységet tartalmazó kukurbit[7]urilba (CB7) egy B^+ molekula tud beépülni. A CB7 apoláros üregébe ékelődés hatására a B^+ szingulett gerjesztett állapotai közötti energiakülönbség jelentősen megváltozik a vízben tapasztaltnál képest, ezért a gerjesztett molekula sugárzásmentes energiavesztése nagymértékben lassul. Így a B^+ fluoreszcencia élettartama és kvantumhatásfoka több mint két nagyságrendet növekszik CB7-be ékelődéskor. A 2. Ábra bemutatja a CB7 és az eggyel nagyobb tagszámú homológ, a kukurbit[8]uril (CB8) adagolása során fellépő B^+ fluoreszcencia változást. A CB8 esetén megfigyelhető eltérő viselkedés abból ered, hogy tágasabb üregébe nemcsak egy, hanem két B^+ is beékelődhet. Kis CB8 koncentrációknál főleg az erősebben fluoreszkáló $2B^+$ -CB8 szupramolekula keletkezik, míg töményebb CB8 oldatokban B^+ -CB8 asszociátumok dominálnak. A Hyperchem 8.0 programmal végzett AM1 félempirikus számításokkal kapott legkisebb energiájú 2:1 komplex szerkezetét a 3. Ábra mutatja. Az 1:1 komplex hasonló elrendeződésű, az izokinolin gyűrű helyezkedik el a makrociklus belsejében. A 2. Ábrán látható mérési eredmények számítógépes illesztésével meghatározott egyensúlyi állandók jól egyeztek az izotermális kalorimetrikus titrálásokból számított értékekkel. Az utóbbi módszer előnye, hogy az entalpiaváltozás (ΔH) közvetlen mérésével információt kaptunk a B^+ és CBn közötti reakció termodinamikai paramétereiről és a keletkezett komplex összetételéről is. A 2. Táblázatban összefoglalt adatok jól mutatják, hogy mindhárom komplex entalpiavezérelt folyamatban keletkezik. Biedermann és munkatársainak eredményei szerint^{13,14} a CBn apoláros, nem polarizálható üregében a vízmolekulák közötti kölcsönhatás gyenge, nem alakul ki hidrogénkötéssel összetartott hálózat. Így a vízmolekulák energiája a makrociklusban lényegesen nagyobb, mint a makrocikluson kívül.

A B^+ beépülésekor a CBn-ben elhelyezkedő nagyenergiájú vízmolekulák kiszorulnak az üregből, és az oldószer molekulák hálózatához kapcsolódásuk jelentősen hozzájárul a komplexképződéskor fellépő entalpia csökkenéshez. A legkisebb hőfelszabadulást az első B^+ CB8-ba ékelődése okozza, mert a tágas CB8 üregben különbözik legkevésbé a



2. Ábra. B^+ fluoreszcencia intenzitásának változása a CB7 (A) és CB8 (B) koncentráció függvényében. Gerjesztési hullámhossz 345 nm (A) és 385 nm (B).

vízmolekulák energiája az oldószerként jelenlevőektől. Ezért a B^+ -CB8 képződéskor jár a legkisebb energianyereséggel a víz egy részének kiszorítása a makrociklusból. A komplexek stabilitásához jelentősen hozzájárul a B^+ delokalizált pozitív



3. Ábra. $2B^+$ -CB8 komplex szerkezete AM1 módszerrel végzett számítások szerint az atommag koordinátákat ábrázolva.

2. Táblázat. Komplexek fluoreszcencia kvantumhatásfoka (Φ_F) és fluoreszcencia élettartama (τ_F), továbbá a kötődés egyensúlyi állandója (K) és termodinamikai paramétere 298 K-en^{15,16}

	B^+ -CB7	B^+ -CB8	$2B^+$ -CB8
Φ_F	0,26	0,023	0,043
τ_F /ns	11,6	2,0	4,1
$K/10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	24 ^a	9,4 ^a	1,9 ^a
$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	-38 ^a	-25 ^a	-69 ^a
$\Delta S/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	13 ^a	50 ^a	-110 ^a

^a Kalorimetrikus titrálásból.

töltése és a CBN negatív parciális töltésű oxigénatomjai közötti elektrosztatikus vonzás. Az entrópia változás (ΔS) mértékét két ellentétes hatás eredője határozza meg. A CBN üregéből és a B^+ hidrátburkából kiszabaduló vízmolekulák pozitív entrópia hozzájárulást okoznak, míg a makrociklusba ékelődés negatív entrópia hozzájárulást eredményez, mert csökkenti a szabadsági fokok számát. B^+ –CB8 keletkezésekor az előbbi, $2B^+$ –CB8 képződésekor pedig az utóbbi tényező dominál. Ha a CBN makrociklusokat mikroreaktorként vagy késleltetett hatóanyagfelszabadulást biztosító gyógyszerhordozóként kívánjuk alkalmazni, akkor alapvető fontosságú a beékelődési és disszociációs folyamatok kinetikájának megismerése, hiszen termodinamikai adatokból nem lehet következtetni az egyes reakciólépések sebességére. Vizsgálataink^{15,16} előtt a szakirodalomban még nem közöltek CBN komplexképződésre vonatkozó aktiválási entalpia vagy aktiválási entrópia értékeket, és CB8-ba ékelődés minden lépésére kiterjedő kinetikai eredményeket.

A B^+ elhanyagolható fluoreszcenciája vízben és különböző komplexeinek eltérő fotofizikai paraméterei lehetővé tették, hogy a fluoreszcenciaintenzitás növekedésének detektálásával közvetlenül kövessük a CBN komplexek koncentrációjának időbeli változását. A megállított áramlásos kísérleti módszer biztosította a komponensek gyors összekeveredését. A különböző B^+ és CBN koncentrációknál felvett fluoreszcenciaintenzitás időbeli változás adatok számítógépes modellezésével megkaptuk a komplexképződésre vezető asszociációs (k_a) folyamat és a komplex disszociáció (k_d) sebességi együtthatóját. B^+ –CB7 képződés esetén a k_a és k_d mennyiségek hőmérséklet-függéséből aktivációs entalpia ($\Delta H^\ddagger$) és aktivációs entrópia ($\Delta S^\ddagger$) értékeket határoztunk meg.

3. Táblázat. Komplexképződés kinetikai paraméterei 283 K-en^{15,16}

	B^+ –CB7	B^+ –CB8	$2B^+$ –CB8
$k_a/10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	8,8	64	5,0
$\Delta H_a^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	32		
$\Delta S_a^\ddagger/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	2,6		
k_d/s^{-1}	0,16	3,8	0,6
$\Delta H_d^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	69		
$\Delta S_d^\ddagger/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	–19		

4. Táblázat. Berberin–SCXn komplexek fluoreszcencia kvantumhatásfoka (Φ_F) és keletkezésük egyensúlyi állandója (K) 298 K-en savas és lúgos közegben¹⁹

	SCX8		SCX6		SCX4	
pH	2,0	12,2	2,0	12,2	2,0	12,2
$K/10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	24	21	0,93	2,0	0,30	0,60
Φ_F	0,019	^a	0,0064	^a	0,018	^a

^a Elhanyagolható intenzitású fluoreszcencia.

A B^+ –SCXn komplexek lúgos közegben nem fluoreszkálnak. Az SCXn fenolát formája lényegesen könnyebben oxidálható, mint a csak fenol egységeket tartalmazó makrociklus. A komplexen belüli elektronátadás a fenolátsoportról a szingulett gerjesztett B^+ -re gyors energiavesztést okoz, amivel a lényegesen lassabb fluoreszcencia kibocsátás nem tud versenyezni.

A 3. Táblázatban összegyűjtött adatok jól mutatják, hogy mindhárom komplexképződés sebességi együtthatója lényegesen kisebb a vízben lejátszódó diffúziókontrollált reakciók sebességi együtthatójánál ($k_{\text{diff}} = 6.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 298 K-en).¹⁷ A B^+ behatolása a CB7 üregébe kb. 7-szer lassabb, mint a nagyobb méretű CB8-ba, és a folyamat jelentős aktiválási entalpiát igényel. A röntgendiffrakciós mérések szerint⁵ a CB7 bejáratának átmérője csak 0,54 nm, míg a középső rész belső átmérője 0,73 nm az atomok van der Waals sugarát figyelembe véve.¹¹ Valószínűleg a makrociklus szűk peremének átmeneti, ellipszoid alakú torzulása szükséges a B^+ beékelődéséhez. A második B^+ kapcsolódása a B^+ –CB8-hoz szintén térbeli gátlás miatt lassabb, mint a B^+ –CB8 képződése. A komplexek disszociációja nagy aktiválási entalpiájú folyamat, ezért másodperc nagyságrendű időskálán játszódik le. A B^+ –CB7 disszociáció negatív aktiválási entrópiája arra utal, hogy az átmeneti állapot hidratációja jelentős entrópia csökkenést okoz.

3. Berberin beépülés 4-szulfonáto-kalixarének üregébe

Az SCXn szulfonátsoportjai 2,0 pH-jú oldatban már teljesen disszociálnak, de fenolát nem képződik.¹⁸ A fenol OH-csoportok közül 12,2 pH-n az SCX4-ben 1-2, az SCX6-ban 2-3 és az SCX8-ban 4 deprotonált.¹⁸ E flexibilis, kevésbé apoláros belsejű makrociklusok nagy negatív töltésük ellenére B^+ -nel sokkal kisebb stabilitású komplexet képeznek,¹⁹ mint az erősen apoláros üregű CBN vegyületek. A 4. Táblázat mutatja a spektrofotometrikus titrálásokkal 298 K-en meghatározott komplexképződési egyensúlyi állandókat. A nagyméretű SCX8 szerkezete könnyedén tud hozzáigazodni a B^+ -hez, így ez a homológ kötődik legerősebben. A partnerek közötti optimális kölcsönhatást biztosító elrendeződés kialakulása térbeli gátlás miatt a kisebb makrociklusokkal egyre kevésbé valószínű, ezért a K értékek jelentősen csökkennek a gyűrűmérettel. A fenol OH-csoportok közötti hidrogénkötés csökkenti az SCX6 és SCX4 flexibilitását, következőképpen akadályozza a B^+ beépülést. Lúgos közegben az OH-szubsztituensek egy részének disszociációjamiatt ez a hatás kisebbé válik, és kb. kétszeresére nő az egyensúlyi állandó a pH 2-n mért értékhez képest.

4. Makrociklusba ékelődés hatása fotokróm vegyület átalakulásaira és hidrolízisére

A fotokromizmus két jelentősen eltérő elnyelési spektrumú vegyület közötti fénnel előidézett reverzibilis átalakulás. Az ilyen folyamatokat széleskörben hasznosítják például fénnel szabályozható tulajdonságú anyagokban, nagyfelbontású képalkotó eljárásokban és optikai információátvitelre.

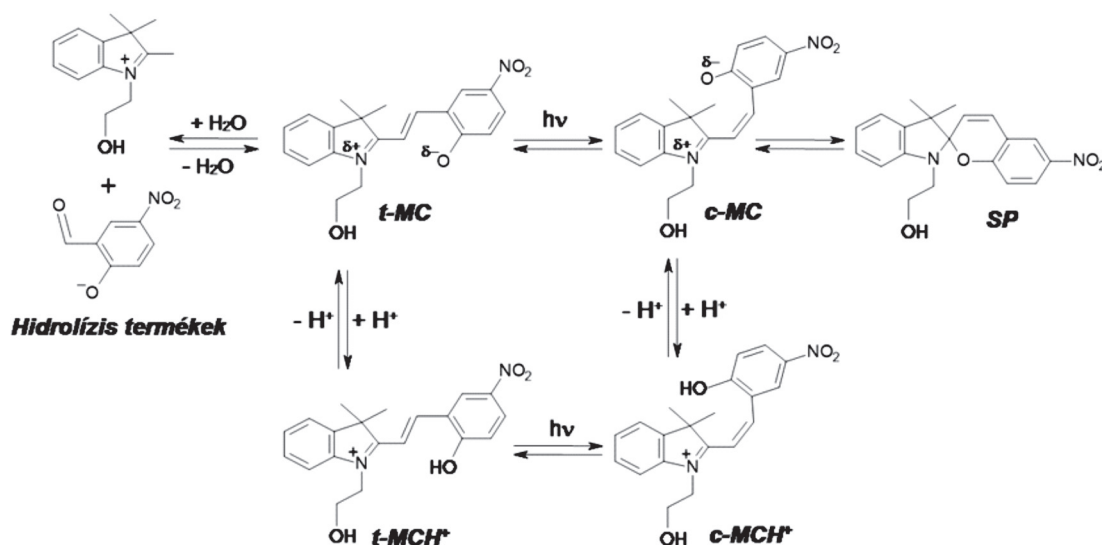
Az alkalmazási lehetőségek kiterjesztését gátolja, hogy a fotokróm anyagok általában nem oldódnak vízben, vagy hidrolizálnak. Kimutattuk, hogy a fotoaktív vegyület beépítése makrociklusokba megoldást jelenthet ezekre a problémákra.²⁰⁻²²

A 4. Ábrán feltüntetett szerkezeti képletű szintelen spirobenzopirán (SP) vízben savkatalizált termikus reakcióval sárga protonált *transz*-merocianinná (*t*-MCH⁺) alakul, mely semleges vagy lúgos közegben narancsvörös *transz*-merocianinná (*t*-MC) deprotonálódik. A *t*-MCH⁺ sáverőssége jelentősen csökken makrociklusok üregébe ékelődés hatására (5. Táblázat). Ennek oka, hogy a komplexképződés megváltoztatja a festékmolekula elektroneloszlását, mikrokörnyezetét, és a gazdavegyület negatív vagy parciális negatív töltése akadályozza a protonvesztést. A komponensek közötti elektrosztatikus vonzás növeli a kötődés erősségét is, így a *t*-MCH⁺ mindegyik makrociklussal stabilabb komplexet alkot, mint a *t*-MC. Legnagyobb egyensúlyi állandót a tágas, apoláros üregű CB8-cal kaptunk, ahol hidrofób kölcsönhatás is elősegíti a kötődést, és a merocianin dimetilindolin része teljesen be tud ágyazódni. A kisebb CB7-be már csak a dimetilindolin benzolgyűrűje fér bele, így gyengébb kölcsönhatás alakul ki. A 4. Ábra összefoglalja a merocianin vizes oldatában végbemenő folyamatokat, az 5. Táblázat pedig mutatja a makrociklusos vegyületek hatását a fotokróm reakciók kinetikai paramétereire. CB8-hoz kötődés mindegyik átalakulás sebességét befolyásolja. A *t*-MC jellegzetes narancsvörös színű oldatát 505 nm hullámhosszú fénnel

besugározva fokozatos elszíntelenedés figyelhető meg, mert gerjesztett állapotban lejátszódó *transz*-*cisz* izomerizációt követő gyűrűzáródással SP keletkezik. Azonos körülmények között a *t*-MC-CB8 komplex 3-szor lassabban reagál, mint a szabad *t*-MC. Ez arra utal, hogy a makrociklus akadályozza a spiroszerkezet kialakulását, de nem gátolja meg. Elegendő fény mennyiség elnyelésével teljesen átalakítható a *t*-MC SP-vé. E folyamat sebessége csak a fényintenzitástól függ, a hőmérséklettől nem.

Az SP stabilitása kisebb a CB8-komplexben, és 298 K-en kb. 2 óra alatt termikus reakcióban visszaképződik a *t*-MC-CB8. Ugyanezen a hőmérsékleten CB8-at nem tartalmazó oldatban ehhez sokkal hosszabb időre van szükség. A reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggéséből CB8 üregében a vízben mértnél 33 kJ mol⁻¹-gyel kisebb Arrhenius-féle aktiválási energiát (E_A) és több mint 5 nagyságrenddel kisebb preexponenciális tényezőt (A) határoztunk meg. A többi makrociklus sem a *t*-MC → SP fotokémiai reakciót, sem a termikus visszaalakulást nem befolyásolta. CB8-komplex esetén tapasztalt jelentős reakciósebesség változásban fontos szerepe lehet annak, hogy a CB8 ürege erősen apoláros jellegű. Az SP → *t*-MC reakció aktiválási energiájának csökkenését figyelték meg, amikor etanol oldószert benzolra cserélték.²³

Savas közegben a merocianin OH-csoportja nem disszociál. A sárga *t*-MCH⁺ oldat teljesen elveszíti a színét, ha 410 nm hullámhosszú fénnel fotolizáljuk. Vízben és CB7 üregében SP keletkezik. CB8-, SCX8- és SCX4- komplexekben



4. Ábra. *t*-MC fotokémiai és termikus átalakulása.

azonban *c*-MCH⁺ fototerméket kapunk. Ezekben a makrociklusokban a *c*-MCH⁺ protonvesztése gátolt, ezért nem tud SP-vé alakulni. A CB7 üregébe csak a dimetilindolin rész benzolgyűrűje fér be, így a komplexképződés a *c*-MCH⁺ további átalakulását nem gátolja. Sőt, a komplexképződés következtében létrejövő elektroneloszlás változás elősegíti a SP keletkezését. A termikus *c*-MCH⁺ → *t*-MCH⁺ izomerizációt az SCX_n-hez kötődés nagymértékben lassítja. A teljes visszaalakuláshoz 298 K-en több mint egy nap szükséges. A kis reakciósebesség oka a megnövekedett aktiválási energia. (5. Táblázat). A kisebb méretű, merevebb SCX4-hez kapcsolódás valószínűleg térbeli gátlás miatt

különösen nagy aktiválási energiát eredményez. A jelentős A-faktor nagy aktiválási entrópiára, és arra utal, hogy a *cis*-*transz* izomerizáció átmeneti állapotában a komponensek lazábban kötöttek, mint a kiindulási komplexben. Ezzel ellentétben a CB8-ba kötött *c*-MCH⁺ izomerizációját lényegesen kisebb aktiválási energia és negatív aktiválási entrópia jellemzi.

A CB8 különleges sajátossága, melyet a többi vizsgált makrociklus nem mutat, hogy felhasználható *t*-MC lúgos közegben lejátszódó hidrolízisének gátlására. E reakció sebességmeghatározó lépése egy OH⁻ addíció, végeredményként

5. Táblázat. Makrociklusba ékelődés hatása a sáverősségre (pK_a), a kötődés egyensúlyi állandói (K) 298 K-en és a fotokróm reakciók kinetikai jellemzői²⁰⁻²²

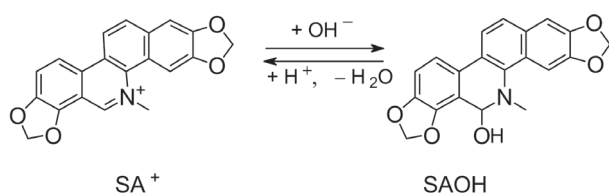
		H ₂ O	CB8	CB7	SCX8	SCX4
<i>t</i> -MCH ⁺	pK_a	4,52	5,60	5,73	6,02	5,35
<i>t</i> -MCH ⁺	$K/10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$		200	7,4	2,3	2,5
<i>t</i> -MC	$K/10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$		17	^a	0,32	0,35
<i>t</i> -MC + <i>hν</i> → SP	relatív sebesség ^b	1,00	0,33	^a	1,00	1,00
SP → MC	A/s^{-1}	6×10^{14}	3×10^9	^a	6×10^{14}	6×10^{14}
	$E_A/kJ \text{ mol}^{-1}$	107	74	^a	107	107
<i>t</i> -MCH ⁺ + <i>hν</i> → termék	relatív sebesség ^b	1,00	>1,00	2,30	1,00	>1,00
termék → <i>t</i> -MCH ⁺	A/s^{-1}	6×10^{12}	2×10^{11}	6×10^{12}	4×10^{15}	6×10^{16}
	$E_A/kJ \text{ mol}^{-1}$	96	92	96	116	124

^a Komplexképződés nem mutatható ki.^b Komplexátlatlan molekula átalakulásának sebességéhez képest azonos körülmények között.

pedig Fischer bázis és 4-nitro-szalicilaldehid keletkezik. (4. Ábra) Ha a *t*-MC CB8-ban helyezkedik el, akkor a CB8 üreg bejáratánál levő parciális negatív töltéssel rendelkező oxigénatomok elektrosztatikus taszítása akadályozza az OH⁻ anionok addícióját, így a *t*-MC bomlás jelentősen lassul. A következő fejezetben bemutatjuk, hogy kisebb méretű vegyület stabilitása hatékonyan növelhető CB7 segítségével.

5. Szangvinarin–CB7 komplexképződés hatása nukleofil addíciós és fotooxidációs reakciókra

A szangvinarin (SA⁺) egy rákellenes, gomba- és baktériumölő tulajdonságokkal rendelkező természetes benzo[c]fenantridin alkaloid. NMR és elnyelési spektroszkópiai vizsgálataink igazolták,²⁴ hogy a SA⁺ elég hosszú molekula ahhoz, hogy mindkét vége beékelődjön egy-egy CB7-be. Az 1:2 komplex stabilitási állandója azonban csak $1000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, mert a két CB7 peremén elhelyezkedő oxigének parciális negatív töltése taszítja egymást. Az 1:1 komplex képződésének egyensúlyi állandója 3 nagyságrenddel nagyobb. A SA⁺ vízben mért $\Phi_F = 0,038$ fluoreszcencia kvantumhatásfoka és $\tau_F = 2,3 \text{ ns}$ szingulett gerjesztett állapot élettartama, CB7 üregében $\Phi_F = 0,37$ -re és $\tau_F = 17,5 \text{ ns}$ -ra nő. Az 1:1 és 1:2 komplexek fluoreszcenciás sajátosságai között nem tapasztalható különbség. A Φ_F és τ_F mennyiségek hasonló változásából arra következtethetünk, hogy a komplexképződés elsősorban az SA⁺ szingulett gerjesztett állapotának sugárzásmentes energiavesztését lassítja, a fluoreszcencia kibocsátás sebességét pedig csekély mértékben befolyásolja. A biológiailag aktív kationos forma (SA⁺) 6-helyzetű szénatomjára OH⁻ addicionálódhat, és ekkor az 5. Ábrán feltüntetett reverzibilis folyamatban semleges SAOH keletkezik. Az NaOH adagolás hatására fellépő elnyelési és fluoreszcencia spektrum változásokat a 6A. Ábra szemlélteti. A nukleofil addíció megszünteti a

**5. Ábra.** Szangvinarin kationos (SA⁺) és semleges (SAOH) formája.

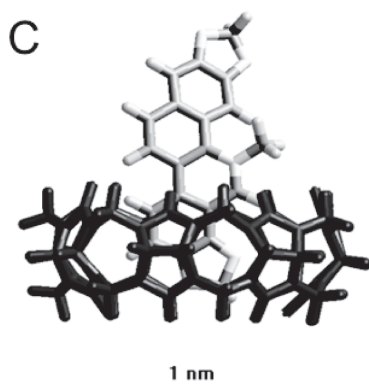
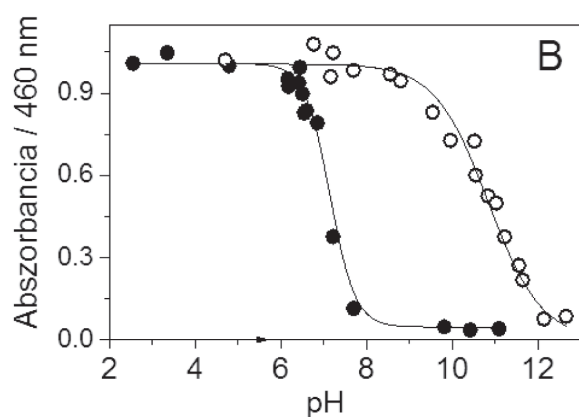
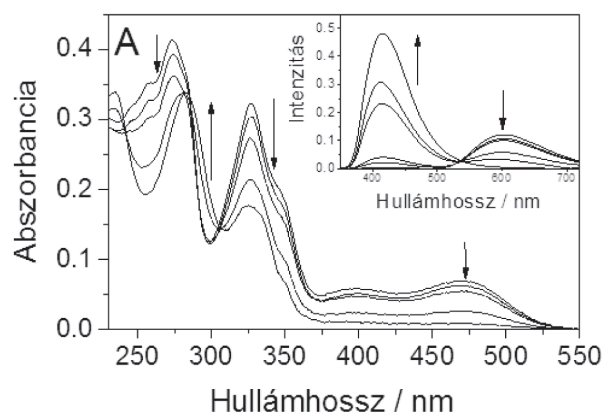
heterociklusos gyűrű aromás jellegét, ezért a spektrumok alapvetően különböznek savas és lúgos közegben. Így a SA⁺ természetes pH indikátorként alkalmazható. A 460 nm-en mért abszorbancia mutatja az SA⁺ koncentráció változását a pH függvényében (6B. Ábra). SA⁺–CB7 komplex képződése 3,69 egységnyi eltolódást okoz a pH-függésben. A 6C. Ábra illusztrálja az SA⁺–CB7 komplex szerkezetét. Az SA⁺ 6-helyzetű szénatomja a makrociklus belsejében helyezkedik el. A CB7 üreg bejáratának nagy elektronsűrűsége elektrosztatikusan gátolja a negatív töltésű OH⁻ ionok közeledését. Így a CB7-be ékelődés jelentősen lassítja az OH⁻ addíciót.

Oxigén jelenlétében vízben 329 nm hullámhosszú fény hatására az SAOH szelektíven oxidálódik 6-oxi-szangvinarinná. A fluoreszcencia intenzitás 428 nm-en mért csökkenése alapján jól követhető az SAOH mennyiségének változása. A 7. Ábrán a 0 és 0,88 mmol dm⁻³ CB7 koncentrációjú oldatok fotolízise során kapott adatokat tüntettük fel. Az SAOH fogyása másodrendű kinetikát mutat, hiszen a fluoreszcencia intenzitásának reciprok értéke egyenesen arányos a besugárzási idővel.

Az SAOH és CB7 közötti komplexképződés egyensúlyi állandójára $245 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ értéket becsültünk.²⁴ A CB7 hatékonyan óvja meg az SAOH-t a fotooxidációtól hiszen kísérleti körülményeink között az SAOH-nak csak kb. 18%-a kötődött CB7-hez. Teljes SAOH komplexálódást nem lehet elérni a CB7 korlátozott oldhatósága miatt.

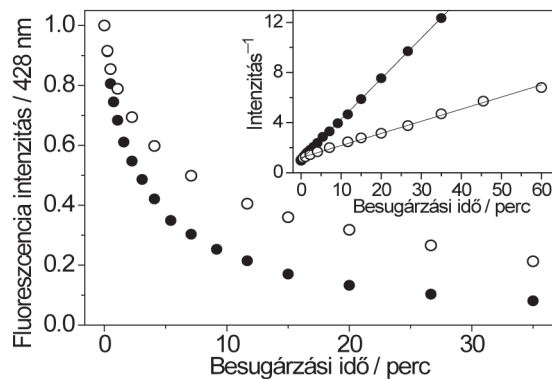
6. Lumikróm tautomerizáció CB7 üregében²⁵

A lumikróm (Lc) oldhatósága CB7 jelenlétében megnő, ami komplexképződésre utal. A vízben oldott Lc elnyelési és fluoreszcencia spektruma CB7 adagolás hatására a 8. Ábrán látható módon változik. A kezdeti spektrum intenzitása csökken, és nagyobb hullámhosszak felé eltolódott új sáv jelenik meg. A spektrális változások alapján az 1:1 komplexképződés egyensúlyi állandójára $8300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ értéket kaptunk. Az Lc fluoreszcencia 440 nm-en exponenciális lecsengést mutat 2,7 ns élettartammal. CB7 mennyiségének növelésekor egy új, 5,1 ns élettartamú fluoreszcencia komponens figyelhető meg egyre nagyobb amplitúdóval. E fluoreszcencia izoalloxazin szerkezetű

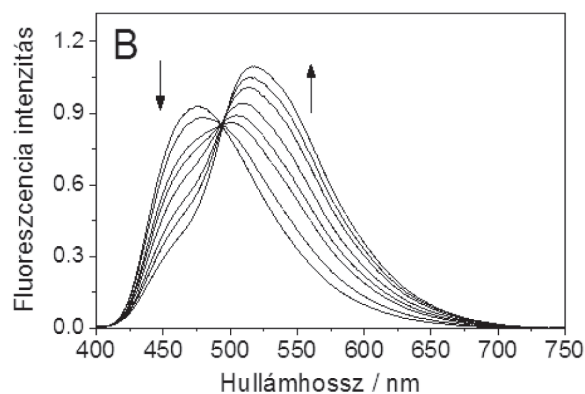
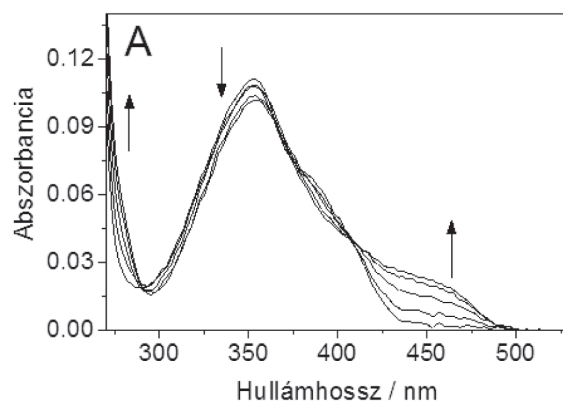


6. Ábra. (A) Szangvinarin elnyelési spektruma 6,4, 6,5, 6,8, 7,0, 7,2 pH-n és fluoreszcencia spektruma 6,4, 6,6, 6,8, 7,2, 7,5, 9,8 pH-n vízben 309 nm hullámhosszú fényvel gerjesztve. (B) Relatív abszorbancia 460 nm-en a pH függvényében 0 (●) és 0,1 mmol dm⁻³ (○) CB7 koncentrációjú oldatban. (C) SA⁺-CB7 komplex szerkezete HyperChem 8.0 programmal RM1 módszerrel végzett számítások alapján az atommag koordinátákat ábrázolva.

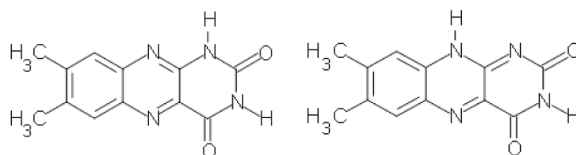
tautomer-CB7 (T-CB7) komplextől ered, mert a hosszú hullámhosszknál megjelenő elnyelési és fluoreszcencia sávok megfelelnek az izoalloxazin szerkezetű riboflavin spektrumában láthatóakkal, a T-CB7 fluoreszcencia élettartama pedig jól egyezik a riboflavinéval²⁶ (5,15 ns). Nagy (1 mmol dm⁻³) CB7 koncentráció jelenlétében már csaknem teljes a komplexképződés. Mégis a T-CB7 fluoreszcencia mellett még 1,7 ns élettartamú emisszió is tapasztalható, ami nem tautomerizálódott Lc-CB7 komplexnek tulajdonítható. A CB7 üregébe az Lc vagy T dimetilbenzol része ékelődik be. A CB7 oxigénatomjaival létrejövő hidrogénkötés elősegíti az izoalloxazin típusú elektroneloszlás kialakulását.



7. Ábra. 6,1 μmol dm⁻³ SAOH fluoreszcencia intenzitásának változása 329 nm hullámhosszú fényvel besugárzás során 0,06 mol dm⁻³ KOH tartalmú oldatban 0 (●) és 0,88 mmol dm⁻³ (○) CB7 jelenlétében. Beillesztett ábra: a fluoreszcencia intenzitásának reciprok értéke a besugárzási idő függvényében.



C



Lumikróm (Lc)

Tautomer (T)

8. Ábra. (A) 10,8 μmol dm⁻³ Lc elnyelési spektruma 0, 32, 143, 352 és 732 μmol dm⁻³ CB7; (B) fluoreszcencia spektrumok 0, 15, 48, 70, 112, 217, 336 és 713 μmol dm⁻³ CB7 jelenlétében vízben 350 nm hullámhosszú gerjesztő fényt alkalmazva; (C) Lc és T szerkezeti képlete.

7. Kísérleti rész

A kereskedelmi forgalomban kapható vegyületeket használtunk: berberin-klorid (Sigma), szangvinarin-klorid (Sigma), lumikróm (Aldrich), N-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetil-6-nitrospiro[2H-1-benzopirán-2,2'-indoline] (TCI), szulfonátocalixarének (TCI). Nagy tisztaságú kukurbiturilokat Dr. Anthony I. Day (New South Wales Egyetem, Canberra, Ausztrália) készítette. A berberin-kloridot szilikagél (Merck) oszlopon kromatográfias módszerrel tisztítottuk etanollal eluálva. Oldószerként háromszor desztillált vizet alkalmaztunk. Az oldatokat pH-ját NaOH vagy HCl adagolással állítottuk be, és Consort C832 műszerrel mértük. Az elnyelési spektrumokat Unicam UV 500 spektrofotométerrel, a fluoreszcenciaspektrumokat Jobin-Yvon Fluoromax-P spektrofluoriméterrel vettük fel. Az utóbbi berendezéshez Applied Photophysics RX2000 kiegészítő egységet használtunk a megállított áramlási módszerrel végzett kísérletekhez. A fluoreszcencia-lecsengéseket Picoquant és Hamamatsu egységekből házilag összeépített készülékkel mértük. A kb. 100 ps villanásidőjű 372 nm hullámhosszú gerjesztő fényimpulzusokat egy diódalézer szolgáltatta. A fotokémiai reakciókat 150 W-os xenon lámpa fényét monokromátoron átvezetve valósítottuk meg 1×0,4 cm-es kvarc küvetében az oldatok teljes térfogatát besugározva. Az izotermális kalorimetriai titrálásokat MicroCal VP-ITC műszerrel végeztük. Az eredményeket ORIGINPRO 8, vagy saját fejlesztésű MATLAB programokkal értékeltük ki. Kvantumkémiai számításokhoz HyperChem 8.0 programot használtunk.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA-nak a K104201 számú pályázatra nyújtott anyagi támogatást.

Hivatkozások

1. Mohanty, J.; Jagtap, K.; Ray, A. K.; Nau, W. M.; Pal, H. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3333-3338.
2. Ghale, G.; Nau, W. M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2150-2159.
3. Ma, X.; Tian, H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1971-1981.

Effect of inclusion in macrocycles on photoinduced processes

Because encapsulation in macrocyclic compounds has a great potential in the design of fluorescence assays, molecular-scale devices, sensors, functional materials, tailor-made photoactive supramolecular systems, and in drug delivery, the host-guest complex formation was studied with nontoxic cucurbiturils (CBn) and 4-sulfonatocalixarenes (SCXn) (Figure 1). In the present paper we review our recent results on the inclusion complex formation of two natural alkaloids, a photochromic merocyanine dye, and lumichrome, the major product of the photodecomposition of riboflavin.

Berberine (B^+), a pharmaceutically important natural alkaloid produced a very stable 1:1 inclusion complex with cucurbit[7]uril (CB7) leading to about 500-fold fluorescence intensity enhancement. This effect was attributed to the substantial deceleration of the rate of internal conversion from the singlet-excited state in the nonpolar cavity of the host. In the more spacious interior of the cucurbit[8]

4. Pemberton, B. C.; Raghunathan, R.; Volla, S.; Sivaguru, J. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12178-12190.
5. Kim, J.; Jung, I.-S.; Kim, S.-Y.; Lee, E.; Kang, J.-K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 540-541.
6. Shinkai, S.; Araki, K.; Tsubaki, T.; Arimura, T.; Manabe, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 2297-2299.
7. Guo, D.-S.; Liu, Y. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1925-1934.
8. Perret, F.; Lazar, A. N.; Coleman, A. W. *Chem. Commun.* **2006**, 2425-2438.
9. Masson, E.; Ling, X.; Joseph, R.; Kyeremeh-Mensah, L.; Lu, X. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1213-1247.
10. Walker, S.; Oun, R.; McInnes, F. J.; Wheate, N. J. *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 616-624.
11. Lagona, J.; Mukhopadhyay, P.; Chakrabarti, S.; Isaacs, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844-4870.
12. Ghosh, I.; Nau, W. M. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 764-783.
13. Biedermann, F.; Uzunova, V. D.; Scherman, O. A.; Nau, W. M.; De Simone, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15318-15323.
14. Biedermann, F.; Vendruscolo, M.; Scherman, O. A.; De Simone, A.; Nau, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14879-14888.
15. Miskolczy, Z.; Biczók, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20147-20156.
16. Miskolczy, Z.; Biczók, L. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 2499-2505.
17. Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*; 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2006.
18. Suga, K.; Ohzono, T.; Negishi, M.; Deuchi, K.; Morita, Y. *Supramol. Sci.* **1998**, *5*, 9-14.
19. Megyesi, M.; Biczók, L. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 71-76.
20. Miskolczy, Z.; Biczók, L. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12577-12583.
21. Miskolczy, Z.; Biczók, L. *Photochem. Photobiol.* **2012**, *88*, 1461-1466.
22. Miskolczy, Z.; Biczók, L. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 648-653.
23. Flannery, J. B., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5660-5671.
24. Miskolczy, Z.; Megyesi, M.; Tárányi, G.; Mizsei, R.; Biczók, L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1061-1070.
25. Miskolczy, Z.; Biczók, L.; Görner, H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *207*, 47-51.
26. Penzkofer, A.; Bansal, A. K.; Song, S. H.; Dick, B. *Chem. Phys.* **2007**, *336*, 14-21.

uril (CB8) macrocycle not only one but also two B^+ cations were embedded. Isothermal calorimetric titrations showed that B^+ encapsulation in CB7 and CB8 was enthalpy controlled. The kinetics of complex formation was followed in real time by recording the substantial fluorescence intensity change after rapid mixing of host and guest by stopped-flow technique. The rate constants of ingress into the cavity were 2-3 orders of magnitude smaller than for a diffusion-controlled process because the tight portal of the host caused constrictive binding. The equilibrium constants of B^+ confinement were significantly lower in 4-sulfonatocalixarenes (SCXn) than in cucurbiturils (CBn), and substantial binding affinity diminution was found with the decrease of the cavity size. B^+ -SCXn complexes did not emit fluorescence in strongly basic solution because electron transfer from the phenolate moieties of the host to the singlet-excited B^+ led to efficient nonradiative energy dissipation.

A frequently applied spiropyran, N-(2-hydroxyethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitro-spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] (SP) was found to be unstable in water as well as in CBn and SCXn cavities, and transformed to merocyanine (MC) or protonated merocyanine

(MCH⁺) depending on pH. The preferential binding of MCH⁺ to CBn and SCXn brought about considerable pK_a increase. The inclusion in CB7 accelerated the photoinduced¹ conversion of MCH⁺ to the SP isomer, but the rates of the other photochromic processes were not altered. The other studied cavitands precluded the MCH⁺ → SP photochemical reaction. The embedment of MC in CB8 significantly inhibited the decomposition of the dye via hydrolysis. The effect of 1:1 inclusion complex formation on the kinetics of photochromic transformations were revealed at various temperatures. The Arrhenius parameters of the SP → MC reaction were significantly smaller in CB8 than in water due to the low polarity inside the cavity of the macrocycle and less degrees of freedom in CB8 for the transition states of all elementary reaction steps.

Sanguinarine (SA⁺), a biologically active natural benzophenanthridine alkaloid, formed a very stable 1:1 complex

with CB7, but the binding of the second CB7 had much smaller driving force. SA⁺ inclusion in CB7 led to protection against the nucleophilic attack of OH⁻ at the 6 position. The selective photooxidation of the alkaloid in basic solution to 6-oxysanguinarine was inhibited by embedment in CB7. The marked change of the fluorescence properties upon complexation with CB7 originated from the deceleration of the nonradiative deactivation from the singlet-excited state. The release of alkaloid from CB7 could be controlled by the change of pH.

The solubility of lumichrome (Lc) significantly increased in the presence of CB7 due to 1:1 encapsulation with equilibrium constant of 8300 M⁻¹. The alteration of the absorption and fluorescence spectra upon addition of CB7 indicated that host-guest interactions promoted the partial tautomerization of the CB7-bound Lc in the ground state to a structure of isoalloxazine-type electron density distribution.

Második generációs bioüzemanyagok légkörkémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások

FARKAS Mária, ILLÉS Ádám, GOMBOS Erzsébet, ZÜGNER Gábor László, BÉRES Marianna, DEMETER Attila és DÓBÉ Sándor*

MTA TTK Anyag- és Környezatkémiai Intézet, Környezatkémiai Kutatócsoport, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2

1. Bevezetés

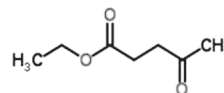
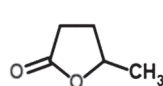
1.1. Levulinsav-alapú második generációs bioanyagok

A szerves vegyipar alapanyagait és a közlekedésben használt üzemanyagok döntő többségét fosszilis eredetű nyersanyagból állítják elő. Nyilvánvaló, hogy a fosszilis nyersanyagok mennyisége véges, egyre növekvő árak és a környezetre gyakorolt káros hatásuk miatt szükséges új, alternatív üzemanyagokat és szerves vegyipari alapanyagokat találni. A megújuló bioanyagok közül is egyre inkább előtérbe kerülnek az ún. második generációs (2G) bioüzemanyagok, ill. megújuló vegyipari alapanyagok, amelyek előállíthatók az emberi fogyasztásra nem alkalmas növényi részekből, cellulózból, hemicellulózból és ligninből, így nem jelentenek konkurenciát az élelmiszertermelésnek, szemben például a kukoricából gyártott bioetanollal.

A biomasszából ipari léptékben kidolgozott savas hidrolízissel ma már sok ezer tonnás termeléssel állítanak elő levulinsavat¹ (4-oxopentánsav, LA), ez pedig tovább alakítható egyéb szerves vegyipari alapanyaggá, környezetbarát oldószerré és 2G bioüzemanyaggá (ld. az 1. Ábrát). Ezek közé tartoznak a kutatásaink modell molekulái, az öt szénatomos gyűrűs észter a γ -valerolakton (GVL)² és a levulinsav etilésztere (ELA).³

A γ -valerolakton egy kellemes illatú, a természetben is előforduló ötszénatomos gyűrűs észter, amelynek előállítására szénhidrátokból Horváth István Tamás és munkatársai nagy hatékonyságú katalitikus eljárást dolgoztak ki.^{2,4} A magyar kutatók közleményének megjelenése óta robbanásszerűen megnőtt az érdeklődés a GVL biomasszából megvalósítható előállítása és szerves kémiai átalakításai iránt.⁵ A levulinsav-etilészter biomasszából, ugyancsak levulinsavon keresztül állítható elő,^{3,6} az ELA szintén ígéretes megújuló, környezetbarát oldószert és bioüzemanyag.

A megújuló bioanyagokon alapuló gazdaság megvalósításában kulcsfontosságú a fenntarthatóság szempontjának érvényesítése, amelynek egyebek mellett, az új bioanyagok a környezetre, a környezet kémiájára gyakorolt hatását is figyelembe kell venni. A bioanyagok, köztük a GVL és ELA, felhasználásuk során elkerülhetetlenül kikerülnek a légkörbe, ahol kémiai reakciókon keresztül befolyásolják a levegő minőségét. Belső égésű motorokban használva azokat, szintén keletkezhetnek belőlük káros anyagok. Az atmoszférában és az égésekben lezajló összetett kémiai folyamatokat, köztük a szennyezők keletkezését, számítógépes modellekkel vizsgálják. - döntő mértékben a reakciómechanizmusban



1. Ábra. γ -valerolakton (GVL), és levulinsav-etilészter (ELA).

szereplő elemi reakciók és a fotokémiai folyamatok paramétereinek pontossága határozza meg. Jelen munkában ilyen paraméterek meghatározásával és értelmezésével kapcsolatos legújabb eredményeinket mutatjuk be.

1.2. A szerves molekulák légköri lebomlása

A légszennyezők, köztük a biológiai és antropogén eredetű szerves anyagok azért nem halmozódnak fel a troposzférában, mert hatékony fotooxidációs lánc-folyamatokban lebomlanak, végső soron széndioxidá, vízzé és néhány más egyszerű molekulává. A lebomlás legfontosabb láncindító lépése legtöbbször a hidroxilgyökökkel végbemenő reakció, ezért szokás az OH-gyököket a légkör „mosószerének” („detergent”) is nevezni.⁷ Az OH-gyök legfontosabb forrása a troposzférában az ózon fotolíziséből keletkező gerjesztett oxigénatom és a vízmolekula reakciója. E mellett, a szerves molekulák lebomlásakor ózon keletkezik a troposzférában, ami erős üvegházhatású és toxikus gáz, a városi szmog egyik összetevője. Az OH-gyök reakcióiról közölték messze a legtöbb cikket a kinetikai szakirodalomban, amit számos összefoglaló munka is tárgyal, így például.^{8,9} Ennek ellenére, tudomásunk szerint egyetlen dolgozatot sem közöltek az OH + GVL és az OH + ELA reakcióról.

A másik láncindító reakciólépés a szerves molekulák fotolízise. Ez azoknál a molekuláknál jelentős a troposzférában, amelyek elnyelik a nap sugárzását az aktinikus tartományban ($\lambda > 290$ nm), ilyenek például az alifás aldehidek és ketonok, és a fotobomlásnak nagy a kvantumhasznosítási tényezője. Szemben az alifás karbonil-molekulákkal, amelyek légköri fotokémiájáról nagyon sok munka született, ld. pl. a Sander és társai összefoglaló közleményét,⁹ a GVL és ELA fotokémiája csak nagyon kevésbé ismert. Meglepő módon, a GVL abszorpciós spektrumát sem közölték és csupán egyetlen munka foglalkozik a fotobomlás vizsgálatával.¹⁰

2. OH-reakciók kinetikája

2.1. Az OH-gyök reakciója γ -valerolaktonnal

A γ -valerolakton (GVL) hidroxilgyökökkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálatát két direkt (’abszolút’)

* Tel.: +36-1-382-6552; e-mail: dobe.sandor@ttk.mta.hu

A DF-RF kinetikai módszerrel két nyomáson mértük meg a sebességi együtthatót laboratóriumi hőmérsékleten. Annak ellenére, hogy ennek a kisnyomású kísérleti technikának nagyon szűk az optimális működési tartománya, körülbelül kétszeresére tudtuk növelni a reakcióelegy nyomását a mérések elvégzéséhez. A következő sebességi együtthatókat határoztuk meg:

$$k_1(300 \text{ K}, 2,95 \text{ mbar He}) = (1,29 \pm 0,12(2\sigma)) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ és } k_1(297 \text{ K}, 5,52 \text{ mbar He}) = (1,17 \pm 0,18) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A kapott értékek között nincs szignifikáns eltérés, a kísérleti hibákon belül egyeznek egymással, ezért átlagukat vettük, és ezt javasoljuk a gyorsáramlásos módszerrel meghatározott sebességi együttható értéknek (az átlagolást a mérészám / (hiba)² súlyozással végeztük). A DF-RF mérések alapján javasolt sebességi együttható tehát a következő:

$$k_1(299 \text{ K}, 4,24 \text{ mbar He}) = (1,27 \pm 0,14) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Impulzus-lézert alkalmazó kinetikai kísérletek (PLP-RF) eredményei. Hasonlóan a DF-RF kísérletekhez, az OH-gyök detektálása rezonancia-fluoreszcencia módszerrel, a vizsgálatok pszeudo-elsőrendű körülmények között történtek. Az eltérést az jelentette, hogy itt a reakció a „valós” időskálán zajlott le, szemben a DF módszerrel, amelynél a vivőgáz áramlási sebessége szabta meg a reakcióidőt. Az OH-gyök pillanatszerűen, a *ns* időskálán keletkezik salétromsavból a villanó lézertűny hatására, majd reakcióba lép a nagy feleslegben lévő reaktánsal, így koncentrációja csökken, melyet időfelbontott módon a *ms* időskálán detektálunk. A kapott koncentráció-idő „lecsengési görbék” kiértékelésével a következő sebességi együtthatót határoztuk meg:

$$k_1(297 \text{ K}, 91 \text{ mbar He}) = (1,06 \pm 0,08) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A szobahőmérsékleten kapott eredmények értékelése. Az OH + GVL reakcióra kétféle kísérleti technikával, 3 különböző nyomáson meghatározott sebességi együttható alapján megállapítható, hogy a reakciónak nincs nyomásfüggése. Egy nyomásfüggést mutató reakciónál a nagyobb nyomásoknál várnánk nagyobb sebességi együtthatót, ezzel szemben, nagyon kismértékben, éppen az ellenkező irányú változás látszik az adatokból. A DF és PLP módszerrel meghatározott sebességi együtthatók között ~19 % eltérés van. Ez $|\Delta \log k| = 0,08$ értéknek felel meg, ami a kinetikai szakirodalomban jó egyezésnek számít, figyelembe véve, hogy a meghatározás két különböző módszerrel történt. Emiatt és mivel irodalmi adat nem áll rendelkezésre, a DF és PLP eredmények egyszerű átlagát javasoljuk az OH-gyök és GVL reakciójának sebességi együtthatójára szobahőmérsékleten:

$$k_1(298 \text{ K}, 2,95\text{--}91 \text{ mbar}) = (1,17 \pm 0,11) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2.1.2. Az OH-gyök és γ -valerolakton reakciójának hőmérsékletfüggése

Az OH + GVL reakció hőmérsékletfüggésének vizsgálatát a gyorsáramlásos kísérleti technikával végeztük el a

300–423 K hőmérséklet-tartományban, összesen 6 hőmérsékleten, állandó puffergáz koncentráció mellett ($[\text{He}] \approx 7,35 \cdot 10^{16} \text{ molekula cm}^{-3}$). Megállapítottuk, hogy a reakció hőmérsékletfüggése eltér az Arrhenius törvénytől, vagyis az $\ln k_1 - 1/T$ ábrázolás nem egyenest ad, hanem, a szokásos kinetikai terminussal élve, „görbült”. A meghatározott sebességi együtthatók az alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva egyre kevésbé csökkennek a hőmérséklet csökkenésekor. A 300 – 350 K tartományban ~10 %-os, míg a 350 – 423 K tartományban mintegy 70%-os növekedés van a sebességi együttható értékében.

A kísérleti adatokra egy kétexponenciális függvényt illesztettünk a súlyozott nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével. Az illesztés eredményeként a következő sebességi együttható kifejezést kaptuk:

$$k_1 = 9,1 \cdot 10^{-13} \exp(66,9 / T) + 5,4 \cdot 10^{-9} \exp(-3606,2 / T) \text{ (cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{)}.$$

Az alkalmazott függvény nagyon jól illeszkedik a mérési pontokhoz ($R^2 = 0,999$), és így pontosan leírja a sebességi együttható változását a hőmérséklettel. Megjegyezzük azonban, hogy a vizsgálatok még folyamatban vannak a hőmérséklet-tartomány kiterjesztésével, ezért a megadott sebességi együttható kifejezés csak előzetes eredménynek tekinthető. Lendvay György és munkatársai kvantumkémiai és elméleti reakciókinetikai számításai szerint az OH-gyök és a GVL reakciójában elsősorban a metilcsoport melletti szénatomon lévő hidrogénatom (γ -helyzetű H-atom) hasítódik le, és a nem-Arrhenius típusú viselkedést a kvantumkémiai alagúthatás okozza, ami alacsonyabb hőmérsékleteken válik jelentőssé.¹¹

2.2. Az OH-gyök reakciója levulinsav-etilészterrel

Az OH-gyök és ELA bruttó reakciójának sebességi együtthatóját, k_2 , szobahőmérsékleten, $T = 298 \pm 2 \text{ K}$, és $p = 85 \text{ mbar He}$ nyomáson határoztuk meg.

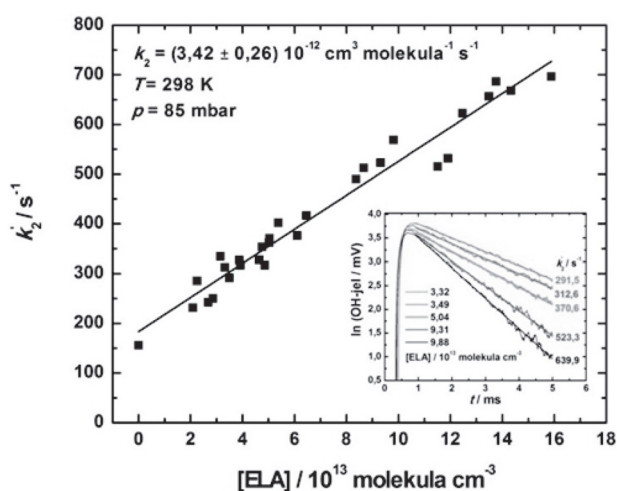


A kísérletek döntő többségét a PLP-RF direkt reakciókinetikai módszerrel végeztük. A kezdeti OH-gyök koncentrációt úgy állítottuk be, hogy teljesüljön a pszeudo-elsőrend feltétele, vagyis $[\text{ELA}] \gg [\text{OH}]_0$, ezáltal minimálisra csökkentettük a zavaró párhuzamos reakciók hatását. A hidroxilgyök kezdeti koncentrációja $[\text{OH}]_0 \approx 5,5 \cdot 10^{11} \text{ molekula cm}^{-3}$, a lézer energiája $80 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ impulzus}^{-1}$, és a lézer ismétlési frekvenciája 2 Hz volt.

A rendszeres hibák szerepének vizsgálata céljából néhány méréssorozatban változtattuk a kísérleti paramétereket. Először a salétromsav koncentrációt, mintegy kétszeresére növeltük, majd felére csökkentettük. Így a HNO_3 koncentráció mellett változott a kezdeti OH-gyök koncentráció és a fotolízisből keletkező NO_2 koncentráció is, vagyis így az OH + HNO_3 és OH + NO_2 reakciók esetleges zavaró hatását vizsgáltuk. Néhány kísérletsorozatban a szokásos 2 Hz helyett, 1 Hz -es lézer ismétlési frekvenciát alkalmaztunk annak ellenőrzésére, hogy két lézerimpulzus között a fotolízis- és reakciótermékek nem halmozódtak-e fel zavaró mértékben. Az egyik kísérletsorozatban a szokásos 85 mbar helyett 47 mbar volt a nyomás, amivel a reakció nyomásfüggését kívántuk megvizsgálni.

A sebességi együttható meghatározására szolgáló jellemző kinetikai eredményeket mutatunk be a 4. Ábrán. Az ábra beékelte részén az OH-gyök koncentrációjával arányos jel nagyságok logaritmusai szerepelnek különböző ELA koncentrációknál a reakcióidő függvényében. Az egyenesek meredeksége adja a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat; az ábrán feltüntetettük az összetartozó k_2 -[ELA] értékeket. Az ábra fő részében a kapott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat ábrázoltuk az ELA koncentráció függvényében. A lineáris legkisebb négyzetek módszerével meghatározott egyenes meredeksége adja az OH + ELA (2) reakció sebességi együtthatóját.

Az OH + ELA reakció sebességi együtthatójára a különböző összehasonlító vizsgálatok elvégzésével összesen öt értéket kaptunk, amelyek között nincs számottevő eltérés, kielégítően egyeznek egymással.



4. Ábra. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 298\text{ K}$ és $p = 85\text{ mbar}$).

Ezért az átlagukat vettük, és végeredményként a következő sebességi együttható értéket javasoljuk:

$$k_2(298\text{ K}, 47\text{--}89\text{ mbar}) = (3,43 \pm 0,52) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A hidroxilgyökök és ELA reakciójáról egyetlen kinetikai adatot sem közöltek. Ezért egy becslési eljárással, az Atkinson és munkatársai által kidolgozott csoportadditivitási (SAR = Structure Activity Relationship) módszerrel próbálkoztunk, amit gyakran használnak OH-reakciók sebességi együtthatójának becslésére.¹² A kapott eredmény, k_2 (SAR, 298 K) = $5,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mintegy 40%-kal nagyobb a kísérleteinkben meghatározott sebességi együtthatónál. Ennek egyik lehetséges magyarázata az, hogy az ELA ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) molekula csoport-reaktivitási értékei eltérnek az Atkinson és munkatársai által táblázatosan megadott standard adatoktól. Különösen a C=O csoporthoz képest β -helyzetben lévő H-atomok reaktivitási hozzájárulása lehet bizonytalan.¹³

2.3. A GVL és ELA reaktivitása OH-gyökkel

Az 1. Táblázatban a γ -valerolakton és levulinsav-etilészter OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi együtthatóját összehasonlítottuk az irodalomban található,

néhány más szerves molekula OH-reakciójának sebességi együtthatójával, szobahőmérsékleten. A táblázatban megadtuk továbbá a molekulák OH-reakcióra vonatkozó élettartamát a troposzférában (ld. a 4. Szakaszban is).

Az OH + GVL reakcióval a legjobb összehasonlítást az azonos szénatomszámú alifás észter, az etil-propionát nyújtja, amelyre $k_2(\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3, 298\text{ K}) = (2,14 \pm 0,30) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót javasoltak egy újabb reakciókinetikai adatbázisban.¹⁴ Saját vizsgálatainkban a GVL és OH-gyök reakciójára ~45%-al kisebb sebességi együtthatót határoztunk meg. Megállapítható tehát, hogy a gyűrűs szerkezet csökkenti a reaktivitást. A reaktivitás csökkenése azonban csak kismértékű, és a γ -valerolakton viszonylag gyorsan reagál OH-gyökkel.

1. Táblázat. Néhány szerves molekula OH-reakciójának sebességi együtthatója és légköri élettartama.

Reaktáns (i)	$k_i(298\text{K})^a$	k_i/k_1	$\tau_{\text{OH}}(i)^b$
GVL (1)	$1,17 \cdot 10^{-12\text{ c}}$	1	10 nap
ELA (2)	$3,43 \cdot 10^{-12\text{ c}}$	2,9	4 nap
etil-propionát (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$2,14 \cdot 10^{-12\text{ d}}$	1,8	5 nap
CH_4 (4)	$6,3 \cdot 10^{-15\text{ e}}$	0,005	5 év
C_2H_6 (5)	$2,50 \cdot 10^{-13\text{ e}}$	0,21	46 nap
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (6)	$1,73 \cdot 10^{-13\text{ f}}$	0,15	10 hét
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ (7) ^e	$1,69 \cdot 10^{-11\text{ g}}$	12,6	16 óra

^a $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ egységben. ^b A reaktánsok OH-reakcióra vonatkoztatott légköri élettartama teljes légköri elkeveredésüket feltételezve. ^c Jelen meghatározás eredménye. ^d Hivatkozás¹⁴. ^e Hivatkozás⁹. ^f Hivatkozás¹⁵. ^g Hivatkozás¹⁶.

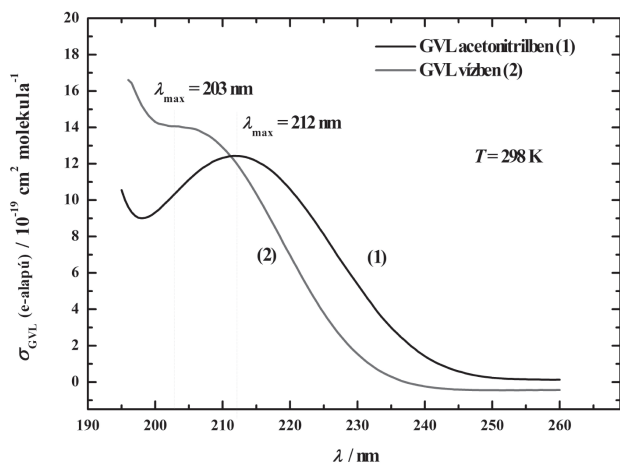
Az 1. Táblázatban megadott sebességi együtthatókat összehasonlítva látható, hogy több nagyságrend eltérés van köztük. A reaktivitásbeli különbségek alapvetően a lehasításra kerülő hidrogénatom szén-hidrogén kötéseinek az erősségét, a disszociációs energiákat tükrözik. A termodinamikai hatások mellett induktív hatások is szerepet játszanak azonban a reaktivitás meghatározásában. Az OH-gyök elektrofil reaktáns, így érthető, hogy pl. az elektronvonzó karbonil csoport csökkenti a hidrogénlehasítási reakciók sebességi együtthatóját. A kétféle hatás eredményeként a sebességi együtthatók széles tartományban változnak.

3. A γ -valerolakton fotokémiája

3.1. A GVL abszorpciós spektruma

Az abszorpciós spektrumot acetonitril és desztillált víz oldószerben határoztuk meg, az eredményeket az 5. Ábrán mutatjuk be. Az ábráról látható, hogy a GVL elnyelése a távoli UV tartományba esik, és 260 nm felett már gyakorlatilag nem nyel el. Mindkét oldószerben felvett spektrumnál egy széles abszorpciós sáv figyelhető meg, amelynek maximuma acetonitrilben 212 nm-nél, míg vízben 203 nm-nél található. Az eltérés a maximumok helyében azzal magyarázható, hogy a vizes közegben hidrogénhidas kötések alakulnak ki a GVL molekula észter csoportja és a H_2O molekulák között,

ami növeli a $>\text{C}=\text{O}$ csoport $n \rightarrow \pi^*$ átmenetének energiáját és így a spektrum a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el. A levulinsav-etilészter fényelnyelése szintén a távoli UV tartományba esik, ~ 209 nm abszorpciós maximummal,¹⁷ így sem a GVL, sem az ELA légköri lebomlásában nem játszik szerepet a fotolízisük.



5. Ábra. A γ -valerolakton abszorpciós spektruma acetonitril (1) és víz (2) oldószerben.

A GVL fotokémiáját az exciplex lézerek 248 és 193 nm-es hullámhosszán tanulmányoztuk. Az utóbbi vizsgálatokhoz szükséges abszorpciós keresztmetszetet magával a lézerrel, mint analizáló fényforrással határoztuk meg.¹⁸ A GVL abszorpciós keresztmetszetére gázfázisban a következő értéket kaptuk: σ_{GVL} (g, 193 nm, 298 K) = $(9,73 \pm 0,50) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$.

3.2. A GVL fotobomlási kvantumhatásfoka gázfázisban

A GVL gázfázisú fotokémiai vizsgálatát ArF exciplex lézerrel (193 nm) végeztük, meghatároztuk a fotobomlás kvantumhasznosítási tényezőjét (Φ_3).



Ismert számú és energiájú lézerimpulzussal sugároztuk be a különböző összetételű GVL/He gázelegyeket, és gázkromatográfiás analízissel mértük a GVL koncentrációjának csökkenését a fotolízis-idő függvényében ($T = 298 \pm 3 \text{ K}$; $p = 1050 \text{ mbar}$).

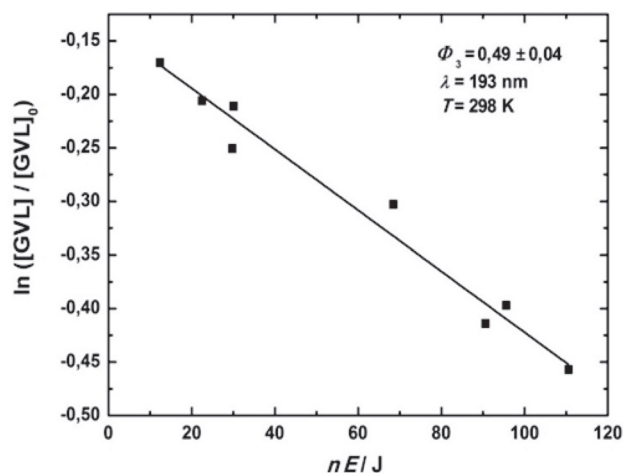
A kvantumhasznosítási tényező meghatározását, a kísérleti eredmények kiértékelését, a Csoportunkban korábban

kidolgozott módszerrel végeztük el.^{19,20} Ennek megfelelően, a 6. Ábrán a lövésenkénti lézerenergia és a lövésszám szorzatának (nE) függvényében ábrázoltuk a besugárzás utáni és előtti GVL koncentrációk hányadosának logaritmusát ($\ln([\text{GVL}] / [\text{GVL}]_0)$). A kísérleti pontokra egyenes illeszthető, amelynek meredeksége arányos a fotobomlás kvantumhatásfokával. Az arányossági tényező ismert állandókat, illetve a független mérésekkel meghatározott abszorpciós keresztmetszetet és ablak-áteresztési tényezőt tartalmazza.

A gázfázisú vizsgálatokban

$$\Phi_3 (\text{g, 193 nm, 298 K}) = (0,49 \pm 0,04)$$

kvantumhasznosítási tényezőt határoztunk meg, ami azt jelenti, hogy az elnyelt fotonok kb. 50%-a okoz fotobomlást, a maradék 50% valamilyen más hatást fejt ki (ld. a következő Szakaszban).



6. Ábra. A fotolízis hatására bekövetkező GVL-fogyás a becsatolt lézerenergia függvényében gázfázisú minták vizsgálatokor.

3.3. A GVL fotolízis termékei, a fotobomlás mechanizmusa

A GVL fotolízis termékeit főleg 248-en, illetve néhány méréssel 193 nm hullámhosszon, acetonitril oldószerben vizsgáltuk ($T = 298 \text{ K}$). A fotolízis során but-3-én-2-il-formiát, levulinaldehid, etilén, acetaldehid, transz-2-butén, cisz-2-butén, metán, acetilén, etán, propilén, metanol, szén-monoxid és szén-dioxid termékek keletkeznek. A felsorolt termékek közül a but-3-én-2-il-formiát a fő termék.

A meghatározott termékek összhangban vannak egy olyan fotokémiai mechanizmussal, amelyben a fényelnyelést követően a GVL gyűrűje különböző helyeken nyílik fel, így különböző biradikálisok keletkeznek, amelyekből komplex átrendeződéssel, vagy gyűrűszűküléssel jönnek létre az azonosított termékek. A mechanizmus vázlatát a 7. Ábrán mutatjuk be.

A javasolt mechanizmusban az α -val jelölt bomlás során egy C–C kötés hasad fel. A karbonil-csoport szénatomja és a mellette lévő szén közti kötés szakad fel, ezzel egy acil-alkil típusú biradikális jön létre. A biradikális molekulában feltehetően egy komplex átrendeződés, H-atom vándorlás játszódik le, amelynek eredményeként egy kettős kötés jön létre. Az így kialakult but-3-én-2-il-formiát, amint említettük, a fotolízis fő terméke.

Az α' -vel jelölt bomlásnál egy C–O kötés bomlik fel, az észter csoporton belül. Az így létrejövő biradikális vagy komplex átrendeződésen mehet keresztül, vagy metil-vándorlás is végbemehet, mindkét esetben a sémában feltüntetett, és a termékek között egyértelműen azonosított levulinaldehidet kapjuk.

A β -val jelölt bomlásban is egy C–O kötés szakad fel, és ekkor egy alkil-alkoxi biradikális keletkezik. Ebből a biradikálisból egy gyűrűszűkülési lépésben szén-dioxid válhat ki, miközben a molekulából metil-ciklopropán keletkezik. A CO_2 -t kimutattuk, de metil-ciklopropánt

nem tudtunk azonosítani a termékek között, azonosítottuk viszont a *cis*- és *transz*-2-butént; közülük a stabilabb *transz*-izomer keletkezett jóval nagyobb mennyiségben. A butének valószínűleg a ciklopropán feszített gyűrűjének felnyílásával jönnek létre.

A tapasztalt, 1-nél lényegesen kisebb fotobomlási kvantumhatásfok (3.2. Szakasz) szintén jól értelmezhető a 7. Ábrán bemutatott mechanizmus alapján, ha feltételezzük, hogy a fényelnyelést követően keletkező biradikálisok nemcsak a termékek irányába reagálnak el, hanem képesek hatékonyan visszaalakulni a kiindulási γ -valerolakton molekulává is. A GVL molekula nem lumineszkál az alkalmazott fotolízis hullámhosszakon, így az 1-nél kisebb kvantumhatásfok nem magyarázható sugárzásos folyamatok végbemenetelével.²¹

A GVL fotokémiájára vonatkozó megállapításaink összhangban vannak Simonaitis és Pitts¹⁰ hagyományos fotokémiai módszerrel végzett kutatási eredményeivel. A két szerző, egyéb laktonok mellett, a GVL fotolízisét is vizsgálta, ami, tudomásunk szerint az egyetlen közlemény a témában.

4. A γ -valerolakton és levulinsav-etilészter troposzférikus élettartama

A GVL és ELA csak a rövid hullámhosszak tartományában (260 nm alatt) nyel el – ld. az előző Szakaszban, így fotolízisük a troposzférában elhanyagolható és valószínűleg légköri kimosódásuk is csak kis jelentőségű.²²

Így a GVL és ELA légköri sorsát alapvetően az OH-gyökkel végbemenő reakciójuk sebessége határozza meg. A reakciókinetikai kísérletekkel meghatározott sebességi együtthatók alapján megbecsülhető a GVL és ELA légköri élettartama. A légköri élettartam az adott molekula légköri lebomlására jellemző adat, amely azt mutatja meg, hogy mennyi idő alatt csökken a molekula légköri koncentrációja *e*-ad részére. Az OH-reakcióra vonatkoztatott élettartamra (τ_{OH}) egy hozzávetőleges becslést tehetünk a

$$\tau_{OH} = \frac{1}{k_i (298 \text{ K}) \times [\text{OH}]_{\text{atm}}} \quad i = 1, 2 \quad (I)$$

összefüggéssel, ahol $[\text{OH}]_{\text{atm}} \approx 10^6$ molekula cm^{-3} az átlagos globális OH-koncentráció,²³ és feltételezzük a reaktánsok teljes elkeveredését és állandó koncentrációját a légkörben.⁷ Így a megadott élettartamok felső becslést jelentenek.

Az 1. Táblázatban összehasonlítottuk a GVL és ELA reaktivitását néhány más szerves molekulával és ehhez kapcsolódóan megadtuk az OH-reakciókra vonatkozó élettartamokat. A táblázat adataiból látható, hogy a γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter légköri élettartama ~10 nap, illetve ~4 nap. Ezek viszonylag rövid élettartamok, összehasonlítva például az etán (~46 nap) vagy az aceton (~10 hét) élettartamával, ami azt jelenti, hogy nem kell számolni a GVL és ELA jelentős felszaporodásával a troposzféra körülményei között.

Amint említettük, az OH-reakcióra megadott élettartam az anyamolekula fogyására, kiürülésére vonatkozik. Valószínűleg a teljes lebomlásra vonatkozó élettartam sem

lesz lényegesen hosszabb az iniciálási lépésre meghatározottnál. Az iniciálási reakcióban ugyanis nagy valószínűséggel szénatomon centrált szabadgyökök keletkeznek, amelyek a hasonló gyökökre ismert módon gyors reakcióban reagálnak a levegő oxigénjével és vesznek részt további konszekutív bomlási és oxidációs reakciókban.⁷

5. Kísérleti rész

A GVL és ELA reakciókinetikai és fotokémiai kísérleteit többféle berendezésben végeztük, amelyek többségében központi szerepet kapnak az impulzuslázerek.

Az elemi reakciók kinetikai kísérleteit az úgynevezett „direkt” vagy „abszolút” módszerek alkalmazásával hajtottuk végre, amelynél a reagáló, vagy képződő atomokat és szabadgyököket közvetlenül, optikai úton detektáltuk a ms, illetve μ s időskálán.

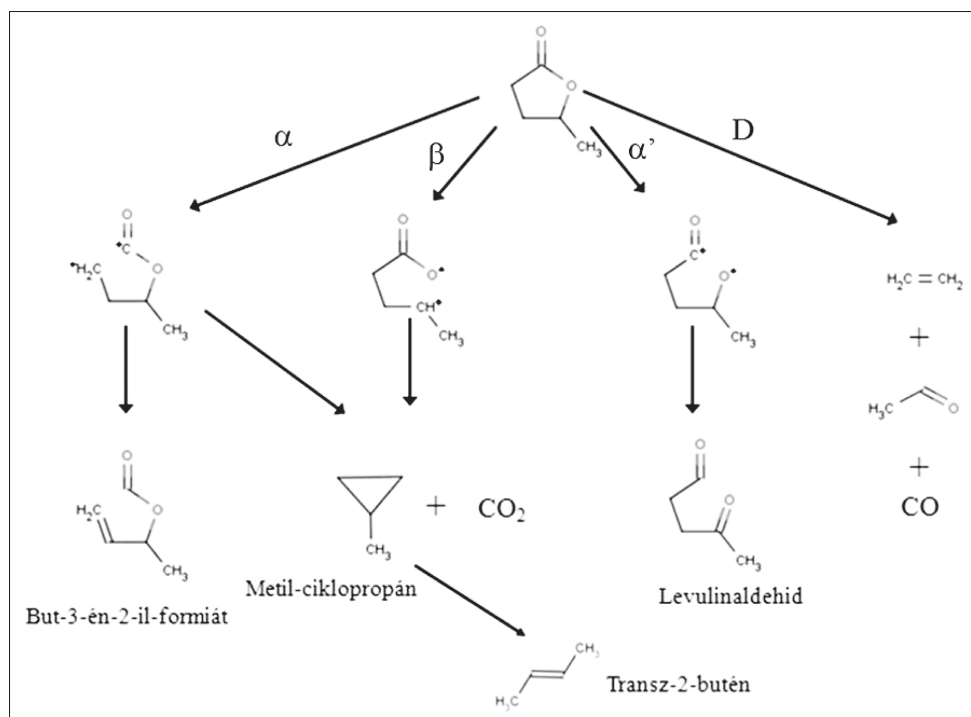
Az OH-reakciók kinetikáját az egymást kiegészítő gyorsáramlásos (Discharge Flow, DF) és impulzuslázert-fotolízis (Pulsed Laser Photolysis, PLP) módszerrel is tanulmányoztuk. A bruttó reakciók sebességi együtthatóit határoztuk meg, pszeudo-elsőrendű kinetikai körülmények között, a reaktánsok nagy feleslegében az OH-gyök koncentrációjához képest.

A DF módszer alkalmazásakor a reakciók kinetikáját nagy sebességű hélium gázáramban egy termosztált csőreaktorban vizsgáltuk. Az OH-gyököt H-atom és NO_2 reakciójával, a reaktor közepében elhelyezett mozgatható injektor belsejében állítottuk elő; a H-atomot hidrogénmolekula mikrohullámú disszociációjával hoztuk létre. Az OH-gyököt rezonancia-fluoreszcenciával (RF) detektáltuk. A gerjesztő fényforrás vízgőz mikrohullámú kisülésével működő OH-rezonancia lámpa volt (gerjesztési és detektálási hullámhossz ~308 nm). A DF-módszerrel az elemi reakciókat néhány mbar nyomáson lehet tanulmányozni, mivel ekkor teljesül az az alapvető feltételezés, hogy a reakcióidő megadható a reaktor belső átmérője és az áramlási sebesség alapján.

A PLP kísérletekben az OH-gyököt salétromsavgőz 248 nm-es exciplex-lézer fotolízisével állítottuk elő, és ugyancsak RF-módszerrel detektáltuk. A lézervillanást követően az OH-gyök reakcióba lép a GVL, illetve ELA reaktánssal és koncentrációja csökken; az RF-jel időbeli változása, „lecsengése” alapján határoztuk meg a reakció sebességi együtthatóját. A PLP-RF eljárás ~30 mbar feletti nyomástartományban ad megbízható eredményeket.

A fotokémiai kísérleteket exciplex-lézerrel hajtottuk végre. A fotobomlási kvantumhatásfok meghatározásakor a GVL lézerrimpulzusok hatására bekövetkező fogyását mértük gázromatográfiás analízisekkel (GC). Vizsgáltuk a fotolízis termékeit: az azonosításokat GC és GC-MS elemzésekkel végeztük el. A GVL abszorpciós spektrumát egy automata spektrofotométerrel határoztuk meg.

A GVL/He és ELA/He gázelegyek készítése speciális eljárással történt. Erre azért volt szükség, mert a GVL és ELA gőznyomása nagyon alacsony, mindössze néhány tízed mbar.^{2,18} Ezért az elegykészítéshez a reaktánsokat folyadék formában juttattuk be egy leszívott 10 l-es Pyrex lombikba.



7. Ábra. A GVL javasolt fotobomlási mechanizmusa.

A lombik egy gázkromatográfiás mintavételre alkalmas szeptumos mintavevő feltétellel volt ellátva. Folyadék mikrofecskendővel, adott térfogatú GVL-t (ill. ELA-t) juttattunk a lombik vákuumterébe, majd feltöltöttük héliummal. A kezdeti méréseknél azt tapasztaltuk, hogy szükség van az elegy összetételének vizsgálatára a fali adszorpciós hatások miatt. Ezért kidolgoztunk egy gázkromatográfiás eljárást, amelyenél egy inert belső standardot, perfluor-ciklobutánt (PCB) használtunk. GC analízisekkel megállapítottuk, hogy az elegy összetétele változik a laboratóriumi hőmérséklettel és a tárolási idővel. Ezért az elegykészítés és a kísérletek ideje alatt is termosztáltuk a lombikot. Felhasználás előtt az elkészített elegyet egy napig állni hagytuk keveredés céljából, és mielőtt a kísérleteket megkezdtük, GC analízissel ellenőriztük az elegy összetételét.

A kísérleti berendezések és módszerek részletes leírása megtalálható a Környezetkémiai Kutatócsoportban az utóbbi években született PhD értekezésekben.^{18,24,25,26}

Köszönetnyilvánítás

A kutatásokat a Magyar Kormány támogatásával, a Kutatási és Technológiai Innovációs Alap finanszírozta. Projektazonosító: KTIA_AIK_12-1-2012-0014; a projekt címe: „A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű energiatárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása”.

Hivatkozások

1. Fitzpatrick, S. W. Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials, U.S. Patent 5, 608, 105, 1997.
2. Horváth, I.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. *Green Chemistry* **2008**, 238-242.
3. Hayes, D. *Catalysis Today* **2009**, 138-151.
4. Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L.; Horváth, I. *Topics in Catalysis* **2008**, 49-54.
5. Alonso, D.; Wettstein, S.; Dumesic, J. *Green Chemistry* **2013**, 15, 584-595.
6. Hayes, D. J.; Fitzpatrick, S. W.; Hayes, M. H.; Ross, J. R. H.; Kamm, M. *Biorefineries: Industrial Processes and Products*. Wiley, Weinheim **2005**.
7. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr, J. N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments, and applications*. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, **2000**.
8. Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2005**, 34, 757-1397.
9. Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Barker, J. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Wine, P. H.; Abbatt, J. P. D.; Burkholder, J. B.; Kolb, C. E.; Moortgat, G. K.; Huie, R. E.; Orkin, V. L. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. *JPL Publication 10-6 Evaluation Number 17*, **2011**.
10. Simonaitis, R.; Pitts, J. N., Jr. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, 108.
11. Farkas, M.; Szabó, E.; Illés, Á.; Novodárszki, Gy.; Dóbbé, S. and Lendvay, G. (2015). Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with γ -valerolactone in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, közlésre előkészítve, a benyújtás várható ideje: 2015. április.
12. Kwok, E.; Atkinson, R. *Atmospheric Environment* **1995**, 1685-1695.
13. Farkas, M.; Illés, Á.; Petri, B.; Dóbbé, S. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2011**, 104, 251-257.
14. Ammann, M.; Atkinson, R.; Cox, R. A.; Crowley, J.; Jenkin, M. E.; Hynes, R.; Mellouki, W.; Rossi, M. J.; Troe, J.; Wallington, T. (2009). IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry - data sheet HOx_VOC20, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>
15. Vasvári, G.; Szilágyi, I.; Bencsura, A.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Henon, E.; Canneaux, S.; Bohr, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 551-555.
16. Dóbbé, S.; Khachatryan, L.; Bérces, T. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1989**, 93, 847-852.

17. Illés, Á. Nem publikált eredmény (készülő PhD értekezés, **2015**).
18. Farkas, M. A γ -valerolakton és levulinsav-etilészter reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Eötvös Loránd Tudományegyetem, PhD értekezés, **2014**.
19. Nádasdi, R.; Kovács, G.; Szilágyi, I.; Demeter, A.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F. *Chemical Physics Letters* **2007**, *440*, 31-35.
20. Nádasdi, R.; Zügner, G. L.; Farkas, M.; Dóbbé, S.; Maeda, S.; Morokuma, K. *Chemphyschem* **2010**, *11*, 3883-3895.
21. Demeter, A. (**2013**). személyes közlés.
22. Sander, R. *Compilation of Henry's Law Constant for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3)*. <http://www.henrys-law.org>, **1999**.
23. Heard, D. and Pilling, M. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 5163-5198.
24. Farkas, E. Az aceton és az acetonilgyökök néhány légkörkémiailag fontos elemi reakciójának kinetikai vizsgálata, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2005**.
25. Kovács, G. Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2006**.
26. Zügner, G. L. Az éghajlatváltozás és a légkör kémiájának kapcsolata: néhány fluor- és oxigéntartalmú szerves molekula reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2012**.

Atmospheric chemistry of second generation biofuels: reaction kinetics and photochemistry study

The automotive fuels and raw materials for the chemical industry are for their greatest part of fossil origin. Clearly, the supply of fossil feedstocks is getting more and more limited. Alternatives are the renewable biomaterials including the so-called second generation (2G) biofuels and industry chemicals. They can be produced from non-edible biomass consisting of cellulose, hemicellulose and lignin. One of the most important 2G biomaterials is levulinic acid (2-oxo-pentanoic acid) (LA), from which γ -valerolactone (GVL) and ethyl levulinate (ELA) can be produced. These are the model molecules for our current work.

Sustainability is a key aspect for the realization of the „bioeconomy”. This aspect requires the consideration of the effect of the new biomaterials on the environment, including the chemistry of the environment. It is unavoidable that GVL and ELA get into the atmosphere, during their practical application influencing the quality of air through their chemical reactions. The complex chemical processes of combustion and the atmosphere are studied by using computer models. Reliability of the models is dependent on the kinetic and photochemical parameters of the constituting elementary processes. The subject of our present work is the determination and discussion of such parameters.

We have used several 'purpose-built' experimental setups and methods in our reaction kinetic and photochemical experiments, characteristic for them is that most of them involve the application of pulsed lasers.

The OH-reactions were studied by the application of the complementary experimental techniques of Discharge Flow (DF) and Pulsed Laser Photolysis (PLP). Rate coefficient for overall reactions have been determined under pseudo-first-order conditions in large excess of reactants over the OH concentration. OH radicals were detected by resonance-fluorescence (RF).

The photolysis experiments were carried out at 193 and 248 nm wavelength using exciplex lasers. The photodissociation quantum yield of GVL was determined by measuring the depletion of the concentration of GVL by gas chromatographic analysis (GC). GC and GC-MS analytical methods were used for the identification and quantitative measurements of the photolysis products.

The rate coefficient of the gas phase elementary reaction of OH with GVL has been determined by using two independent reaction kinetic methods at laboratory temperature and at three reaction pressures. The two methods have provided results in good agreement indicating the reaction to be independent of pressure. Thus, their average is proposed for the rate coefficient of the OH + GVL reaction at room temperature:

$$k_1(298\text{ K}, 2.95 - 91\text{ mbar He}) = (1.17 \pm 0.11(2\sigma)) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

The temperature dependence of the OH + GVL reaction has been studied over the temperature range 298 – 423 K. The temperature dependence has been concluded to deviate from the Arrhenius law: the rate coefficient in the lower temperature range changes less-and-less with decreasing temperature. The experimentally determined temperature dependence is described well by a 2-exponential rate expression ($T = 298 - 423\text{ K}$):

$$k_1 = 9.1 \cdot 10^{-13} \exp(66.9 / T) + 5.4 \cdot 10^{-9} \exp(-3606.2 / T) \text{ (cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}.$$

The rate coefficient for the reaction of OH with ethyl levulinate has been determined at room temperature with the PLP/RF method and varying the other experimental parameters in a wide range. The following result has been obtained:

$$k_2(298\text{ K}, 47 - 89\text{ mbar}) = (3.43 \pm 0.52) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

The absorption spectrum of GVL has been found to possess a wide absorption band with maxima at 212 and 203 nm wavelengths in acetonitrile and water solutions, respectively. This result indicates that photolysis of GVL can't be an important process under tropospheric conditions.

The photochemistry of GVL was studied using exciplex-laser photolysis at 193 and 248 nm wavelengths ($T = 298\text{ K}$). The photodissociation quantum yield (GVL's consumption QY) has been determined in the gas phase to be: $\Phi_3(193\text{ nm}, g) = 0.49 \pm 0.04$. Several photolysis products have been identified, including but-3-ene-2-yl-formate (the main product), levulinic aldehyde, ethylene and acetaldehyde.

The identified photolysis products and the determined quantum yield support the proposed *photochemical mechanism*. In this mechanism, following light absorption, the GVL ring opens at different sites forming different biradicals. Complex rearrangements or CO₂-elimination leads to the formation of the identified products. The less-than-unity quantum yield can be understood by considering that the biradicals can reform the initial GVL molecule.

By making use of the determined rate coefficients, the *atmospheric lifetimes* for the new biomaterials γ -valerolactone and ethyl levulinate are estimated to be ~10 and ~4 days, respectively. These relatively short lifetimes imply that GVL and ELA are not expected to accumulate in the atmosphere even if their practical usage will become significant in the future.

Szervetlen gyógyszerhordozó nanorészecskék előállítása és jellemzése

NAGYNÉ NASZÁLYI Livia^{a,*}, PÁLMAI Marcell^a, PETHŐ Adrienn^a, CSÁSZÁR Barbara^a, POLYÁK András^b, SZIGYÁRTÓ Imola Csilla^a, MIHÁLY Judith^a, WACHA András^a, LŐRINCZ András^a, SZÉCSÉNYI Ágnes^a, DEBRECZENI Balázs^a, BALOGH Lajos^b és BÓTA Attila^a

^aMagyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémia Intézet, Biológiai Nanokémia Osztály, Magyar Tudósok krt. 2., 1117 Budapest, Magyarország

^bOrszágos „Frédéric Joliot-Curie” Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet, Izotóp-alkalmazási és Állatkísérletes Osztály, Anna u. 5., 1221 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Szervetlen gyógyszerhordozó rendszerek használata olyan esetekben indokolt, amikor a hatóanyag bejuttatása hordozó nélkül, illetve más típusú hordozóval nem lehetséges vagy nem elég hatékony.^{1,2} A leggyakoribb ok a hordozó használatára a hatóanyag rossz oldhatósága vízben. A gyógyszerhordozóval szemben támasztott legfontosabb követelmények az uniformitás (megfelelően szűk méreteloszlás), a biológiai közegben megőrzött kolloid-stabilitás (rövid időtávon: injektálás, keringés), a mindig azonos forma és felület, a biokompatibilitás és a biodegradabilitás (hosszú időtávon). További előnyt jelent, ha a hordozó a véráramban keringve aktívan megcélazza a beteg szövetet, jelenléte pedig nem-invazív képalkotási technikákkal kimutatható.³

Szilika nanorészecskék gyógyszerhordozóként való alkalmazására jelentős számú kutatás folyik.⁴⁻⁷ A szilika nanorészecskék mérete-alakja jól szabályozható a szintézis során, felületük pedig a felhasználó igénye szerint sokféleképpen módosítható. A többfunkciós felületeken helyet kaphatnak célzó egységek (pl. fehérjék), jelzőanyagok, ill. a hatóanyag. Nagyobb gyógyszer / hordozó arány érhető el mezopórusos szilikák alkalmazásával, mivel a hordozó üregei is megtöltődnek hatóanyaggal.

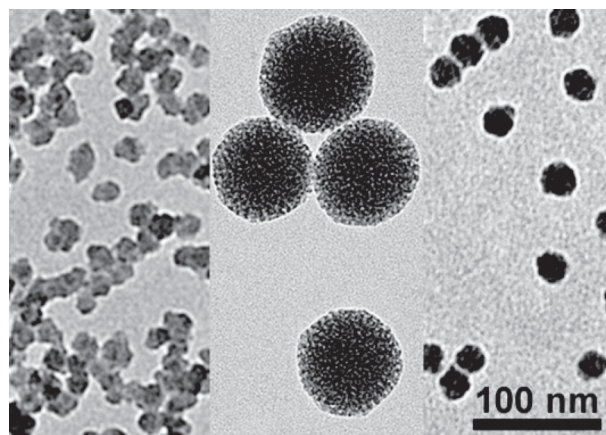
A cirkónium-dioxid a gyógyászatban már elterjedt anyag: alkalmazzák implantátumok bevonataként, mert bioaktivitásával segíti annak beépülését, valamint fogászati tömő és fogpótló anyagként.^{8,9} Gyógyszerhordozóként való alkalmazhatóságára csupán néhány megjelent cikk utal.¹⁰⁻¹² ZrO₂ nanorészecskék szintézisére nincsenek olyan általánosan elfogadott, könnyen reprodukálható eljárások, mint a szilika esetében. Leírták azonban a szilika és a cirkónium-dioxid, mint mag@héj szerkezetű nanorészecskék ill. kevert oxidok előállítását.^{13,14}

Kutatócsoportunk 2009-es megalakulása óta szenzor- és gyógyszerhordozók előállításával és jellemzésével foglalkozik. Ebben a közleményben a szervetlen alapú: szilika, cirkónium-dioxid és a kettő ötvöztetésével nyert részecskékkel elért eredményekről számolunk be.

2. Szilika nanorészecskék

Csoportunk többféle célra készít szilika nanorészecskéket: többfunkciós hordozónak, gyógyszerhordozónak és metrológiai vizsgálatokra alkalmas referencia-anyagnak.

Többfunkciós hordozónak kb. 20 nm átmérőjű, jól módosítható felületű Stöber szilikát alkalmaztunk¹⁵ (1. ábra baloldal). Gyógyszerhordozáshoz 85 nm átmérőjű, porózus részecskéket készítettünk Yu eljárásával¹⁶ (1. ábra középen). Metrológiai standardnak nagyon jól szabályozott alakú és szűk méreteloszlású részecskéket készítettünk Hartlen módszerével¹⁷ (1. ábra jobboldal).



1. Ábra. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek 20 nm átmérőjű Stöber (bal oldal), 85 nm átmérőjű porózus Yu (középen), ill. 20 nm átmérőjű Hartlen (jobb oldal) szilika nanorészecskékről.

A kisszőgű röntgenszórásos (SAXS) mérési eredmények monodiszperz jellegű nanorészecskékre utalnak, ugyanis a lecsengő szórási görbéken megjelenő hullámalakú karakterisztikus forma csak az igen szűk méreteloszlású és szabályos alakú részecskéket tartalmazó mintáknál jelentkezik.¹⁸ A Hartlen és Yu módszerével készített minták nagyobb uniformitást mutatnak, mint a Stöber részecskék.

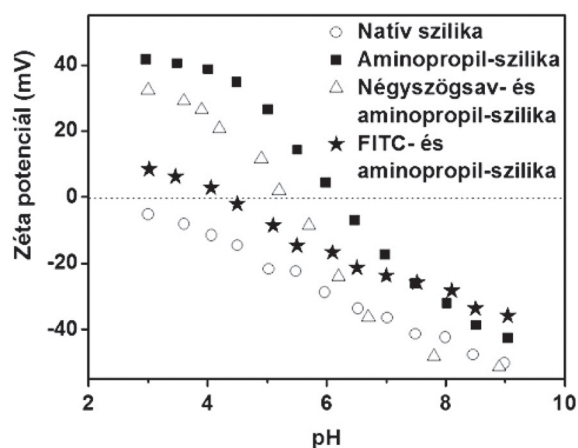
2.1. Többfunkciós hordozó részecskék

Többfunkciós hordozó részecskéket a felület többszörös funkcionálisálásával alakítottunk ki. Elsőként aminopropil-láncok kovalens kötését végeztük általunk kidolgozott, környezet és szervezetbarát eljárással.¹⁹ Ezután az amino-

* Tel.: +36-1-382-6832; e-mail: nagy.naszalyi.livia@ttk.mta.hu

csoportok egy részét tovább reagáltattuk többféle módon.²⁰ Fluoreszcein-izotiocianát (FITC) felkapcsolásával fluoreszcens bifunkciós hordozót állítottunk elő. Szulfoszuccinimidil-4-(N-maleimidometil)-ciklohexán-1-karboxilát felkapcsolásával az amino-csoportok egy kis részén fehérjekötő funkciót alakítottunk ki (tiol-kötő). Négyszőgsav, ill. észterei felkapcsolásával fiziológias pH-n könnyen tovább módosítható és nem toxikus bifunkciós hordozót nyertünk (amino-kötő).

A felületmódosításokat Fourier-transzformációs infravörös (FTIR), valamint UV-látható spektroszkópiával követtük nyomon, a felület kovalens módosítását zéta-potenciál – pH mérésekkel igazoltuk (2. ábra).



2. Ábra. Zéta potenciál – pH függvények natív, aminopropil- és bifunkciós szilikákon.

CellTiterGlo® assay során az aminopropil- és négyszőgsav-felületű bifunkciós szilika részecskék 48 óra alatt csak 0,33 mg/ml, 120 óra inkubációs idő mellett pedig 0,04 mg/ml koncentráció felett mutattak toxicitást. Sejtfelvételi vizsgálat szerint az aminopropil- és FITC- felületű bifunkciós szilikák (0,5mg/ml) 4 óra inkubálás alatt bejutnak az általunk vizsgált H358 sejtekbe és fluoreszcensen jelölik azokat.

2.2. Gyógyszerhordozó részecskék

Porózus szilika hordozókat állítottunk elő Yu módszerével gyógyszerhordozásra.¹⁶ Azt találtuk azonban, hogy az irodalomban közölt eljárással nem mezopórusos, hanem mikropórusos minták nyerhetők, bár a cikkben mezopórusokról számoltak be (minta jele: MSN1). Ezen lényegében nem változtatott a cikkben leírt lúgos hidrotermális kezelés sem (minta jele: MSN4). N₂ adszorpció-deszorpció izoterma tanúsága szerint a pórusok átmérője MSN1 mintában 1,6±0,4 nm. SAXS módszerrel pedig meghatároztuk a részecskékben az elsősomszéd-pórustávolságot (két közvetlen egymás mellett lévő pórus középpontjának távolsága), amely az MSN1 minták esetében 7,17±0,02 nm.

Különböző hatóanyagok adszorpcióját végeztük el MSN1 részecskéken: daunorubicin, urzolsav (UA) és DL- α -difluorometil-ornitin (DFMO) rákellenes szereket. Termogravimetriás vizsgálatokkal a következő hatóanyag-tartalmakat állapítottuk meg: 1,5 % urzolsav, 3,5 % daunorubicin és 6,5% DFMO (az értékek a hordozó tömegére

vonatkozó m/m%-ok). A 25°C-on Millipore vízben (pH 6) végzett kioldódási vizsgálatok szerint a daunorubicin 72%-a (25 μ g/mg hordozó) elhagyja a hordozót a kioldódás első órájában az UV-látható spektrumok alapján (250 rpm kevertetés mellett). A maradék 28% (9,8 μ g/mg) a következő 3 nap alatt ürül ki fokozatosan. Urzolsav esetén félkvantitatív kiértékelést végeztünk FTIR spektrumok sáv alatti területeinek integrálásával. Eszerint kb. 40% hatóanyag (6 μ g/mg) hagyja el a hordozót az első egy órában, a többi pedig (9 μ g/mg) elnyújtva oldódik ki nagyjából 4 nap alatt. Az DFMO kioldódása, amelyet HPLC-MS módszerrel határoztunk meg, az előzőeknél sokkal gyorsabb: 99%-a a betöltött hatóanyagának kiürül 2 órán belül (lásd részletesen a 4.2. fejezetben, 10. ábra).

Doxorubicin (DOX) hatóanyag esetében megvizsgáltuk, hogy azonos-e a betölthető hatóanyag mennyisége előzetes felületmódosítás esetén is. Mivel a legtöbb felületmódosítás az aminálási lépéssel kezdődik, az aminopropil-szilika tölthetőségét hasonlítottuk a natív szilikáéhoz. A betöltés eredménye 17,5 m/m% doxorubicin volt mind natív, mind pedig aminopropil-felületű szilikára nézve.

2.3. Metrológiai standard részecskék

Metrológiai módszerek kidolgozásához és alkalmazásához szükség van adott méretű és alakú, szűk méreteloszlású részecskék előállítására. A „field-flow fractionation” elválasztást követő induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (FFF-ICP-MS) módszerével minta-előkészítés nélkül lehet méret szerint elválasztani, és frakciónként analizálni az összetett rendszereket. Ennek egy újabb változata az izotóp-hígításos tömegspektrometria (isotope dilution mass spectrometry, IDMS), amelynek során a mennyiségi meghatározást a mintához adott, a mintában megtalálható részecskéhez hasonló, de izotóparányban különböző belső standard teszi lehetővé.

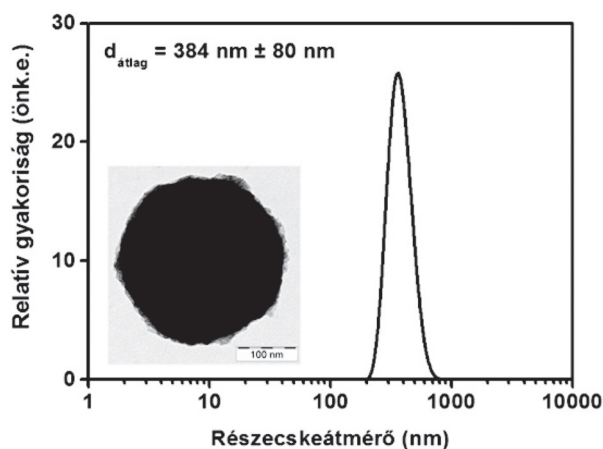
Az IDMS kivitelezésére ²⁹Si-tetraetil-ortoszilikát (²⁹Si-TEOS) totálszintézisét dolgoztuk ki (szilícium-29 porból kiindulva), majd az izotópdúsított reagensből kiindulva a természetes izotóparányú szilikához mindenben hasonló 20 nm átmérőjű részecskéket állítottunk elő Hartlen eljárásával.^{21,22}

3. Cirkónium-dioxid részecskék

Cirkónium-dioxid részecskék hordozóként való alkalmazásakor azt a célt tűztük ki, hogy egyetlen szintetikus lépéssel porózus és fluoreszcens hordozót kapjunk, amely alkalmas hatóanyag molekulák megkötésére a felületén. Widoniak és munkatársai módszerére alapozva 300-400 nm közötti átlagos átmérővel rendelkező ZrO₂ részecskéket állítottunk elő²³ (3. ábra).

Megállapítottuk, hogy templát molekula (cetil-trimetil-ammónium-bromid, CTAB) jelenlétében végzett szintézissel csak vizes közegben keletkeznek mezopórusok a részecskékben, ugyanakkor az így kapott anyag nem nanorészecskékből áll, hanem szabálytalan 1 μ m feletti átmérőjű részecskék összetapadt halmazak. Kisszőgű röntgenszórás vizsgálatok alapján az irodalmi szintézissel nyert ZrO₂ részecskék pórusosak. A megfigyelt 1,76±0,15

nm ekvivalens gömbátmérőjű pórusok a mikropórusok tartományába esnek. A N_2 adszorpciós-deszorpciós kísérlet a SAXS-sal jó egyezéssel $1,5 \pm 0,4$ nm átmérőjű pórusokat mutatott ki.



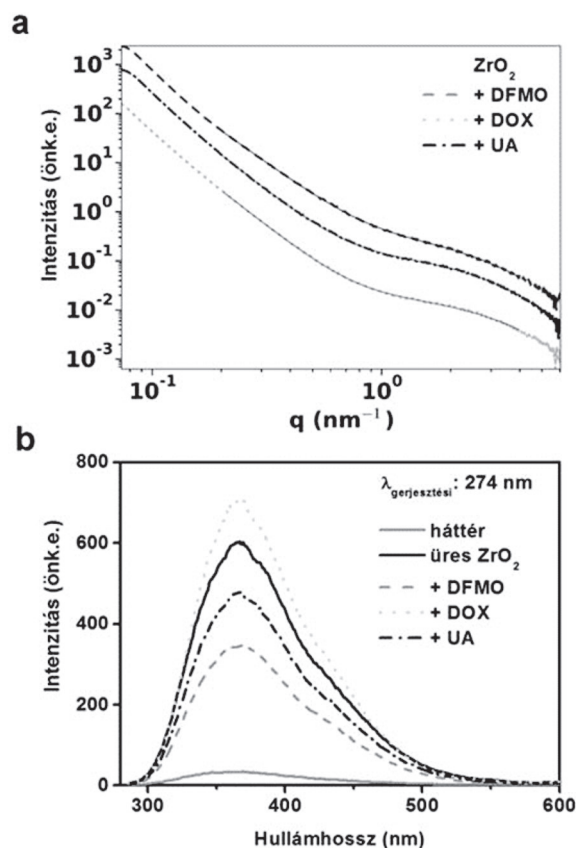
3. Ábra. ZrO_2 részecskék dinamikus fényszórás mérésből kapott méreteloszlás függvénye és transzmissziós elektronmikroszkóp felvétele.

Irodalomban lantanoida dópólással készítették fluoreszcens cirkónium-dioxidot,^{24–27} egy közlemény szerint pedig CTAB templát kiégetése utáni szerves maradék indukál fluoreszcenciát ZrO_2 -ban.²⁸ A mi kísérleteink során praezodímium(III) lantanoida dópolás hatására nem képződtek gömb alakú részecskék. Ez részben a magasabb vegyértékű ion hatása a kontrollált hidrolízis-kondenzáció reakcióssora, részben a klorid ellenionok savasító hatásának következménye lehet. CTAB mellett előállított ZrO_2 por égetés után kapott fluoreszcenciáját összehasonlítva a templát nélkül készített szolélval, azt tapasztaltuk, hogy azonos hullámhosszon jóval intenzívebb fluoreszcenciát biztosít a templát nélküli minta. A CTAB használata tehát nem indokolt.

Megvizsgáltuk 3 hatóanyag-molekula adszorpcióját a Widoniak-féle fluoreszcens és mikropórusos ZrO_2 felületén (DFMO, DOX és UA).²⁹ Termogravimetriásan igazoltuk az adszorpció sikerességét. A megkötött hatóanyag mennyisége (a szilikán végzett kísérlettel ellenkezőleg) a DFMO-tól az urzolsavig nőtt: DFMO 0,65 m/m%, DOX 1,75 m/m% és UA 2,6 m/m%. A hatóanyag-adszorpció hatására a pórusméret kismértékű csökkenését, és a fluoreszcencia intenzitásának 20%-on belüli megváltozását tapasztaltuk (4. ábra).

Vizsgálataink kimutatták, hogy az UA adszorpció következtében a ZrO_2 részecskék izoelektromos pontja jelentősen eltolódik (pH 7,1-ről 5,8-ra). Ezáltal a részecskék fiziológiás környezetben töltéssel rendelkeznek, megőrzik stabilitásukat, így lehetőség nyílik *in vivo* alkalmazásukra.

A stabilitás megőrzésének tesztelésére fiziológiás sóoldatot tartalmazó foszfát pufferben fényszórás-vizsgálatokat végeztünk. Miután megbizonyosodtunk a stabilitásról, a részecskéket technécium-99m (^{99m}Tc) izotóppal jeleztük, majd normál szervezetszervi vizsgálatokat végeztünk egészséges kutyán SPECT/CT segítségével. Ezek során bizonyossá vált, hogy a részecskék jó hatásfokkal (~99%) jelezhetők az izotóppal, és sem a jelzés során, sem az injektlás hatására nem veszítik el kolloid-stabilitásukat.²⁹



4. Ábra. Hatóanyaggal töltött ZrO_2 részecskék SAXS görbéje és a kiértékelés során illesztett függvények (folytonos vonalak) (a), valamint az azonos töménységű szolok fluoreszcencia spektruma (b).

4. Szilika@cirkónium-dioxid mag@héj nanorészecskék

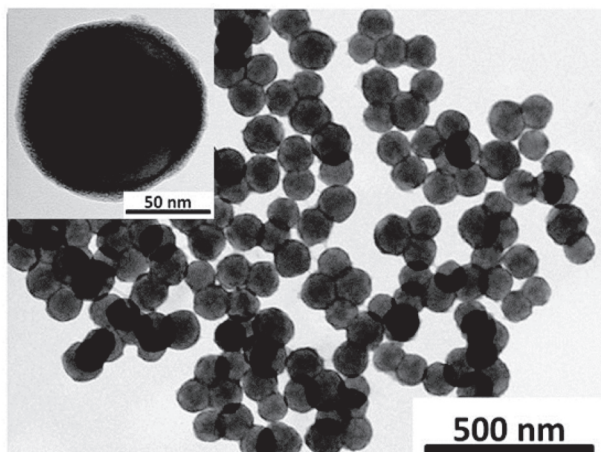
Hatóanyag-hordozó rendszer esetében feltétlenül szükséges a 200 nm alatti átmérő biztosítása. Ez ZrO_2 esetében nem volt lehetséges. Emiatt további munkánk során szilika templát felületére választottunk le cirkónium-dioxidot és így nyertünk 100-150 nm közötti méretű hordozókat. Az irodalom szerint ez a méret segíti elő leginkább a daganatban való passzív dúsulást.³⁰ A cirkónium-dioxid felülete katalitikus aktivitást mutat észter-képzésben,³¹ és megfigyelésünk szerint eközben maga a katalizátor felület is észterrel borítódik be. Ezt a jelenséget használtuk ki komplex hordozóink készítésére.

4.1. $SiO_2@ZrO_2@PMA$ nanoteranosztikum

Az itt bemutatott munkánk során folát receptort overexpresszáló daganat-típusokat célzó teranosztikus nanorészecske kifejlesztése volt a cél. Tömör Stöber szilika magra választottunk le cirkónium-dioxid héjat Kim és társai módszerének felhasználásával.¹³ Így egy vékony, egy-kristallit vastagságú ZrO_2 réteget kaptunk a megfelelő méretű szilika felületén, amelyre azután almasav-alapú összetett polimer réteget (PMA) választottunk le a egy lépéses polikondenzációval. A polimer réteg további alkotói β -ciklodextrin, folsav és két végén amino funkciós csoporttal ellátott polietilén-glikol láncok voltak.³²

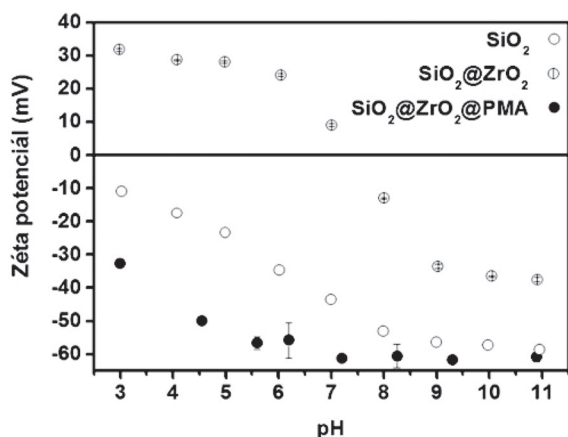
A 100 nm átlagos átmérőjű Stöber szilika magra felépített komplex nanorészecskék átlagos átmérője kb. 130 nm. A

TEM felvételeken látszik, hogy a polimer bevonat folytonos (5. ábra).



5. Ábra. $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2@\text{PMA}$ nanorészek transzmissziós elektronmikroszkóp felvételei.

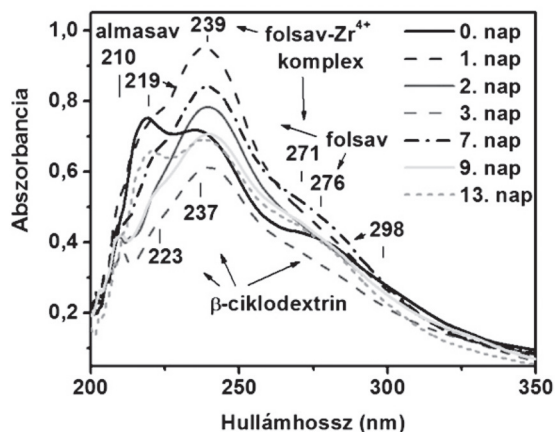
A részecskék felépülése együtt jár a felületi töltés megváltozásával, amit a pH függvényében mért zéta potenciál függvényekkel mutatunk be (6. ábra).



6. Ábra. Zéta potenciál – pH függvények SiO_2 , (türes kör), $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ (áthúzott kör) és $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2@\text{PMA}$ (teli kör) nanorészek szuszpenziójáról.

A natív szilika pH 2-nél lévő izoelektromos pontja a ZrO_2 leválasztásakor pH 7,5-re tolódik (tisztá cirkónium-dioxidra jellemző érték).^{33,34} A felület jellege ismét megváltozik az almasav-alapú polimer leválasztása után: a zéta potenciál -60 és -30 mV között mozog. Ez alapján a részecskék szuszpenziója kinetikai stabilitást mutathatna a teljes pH tartományban. A karbonsavakra jellemző ikerionos szerkezet-kialakítás azonban destabilizációt eredményez pH 7 alatt. 10 mM foszfát pufferben (pH 7,5) felvett részecskék (0,5 mg/ml) már megfelelő stabilitással rendelkeznek a biológiai felhasználáshoz: a $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -jelzést követő 1 hét alatt sem változik meg a méreteloszlásuk.

A hordozó fiziológiás sóoldatban történő bomlását vizsgálva 25°C-on megállapítottuk, hogy a naponta cserélt felülúszó változó összetételben tartalmazta a polimer-alkotókat: almasavat, β -ciklodextrint, folsavat és PEG-láncot (FTIR, UV-vis és HPLC-MS vizsgálatok) (7. ábra).



7. Ábra. $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2@\text{PMA}$ nanorészek bomlás-vizsgálata során kapott felülúszók vizsgálata UV-látható spektroszkópiával.

További UV-látható spektroszkópiás vizsgálattal megállapítottuk, hogy a kioldódási felülúszókban 239 nm-nél tapasztalt elnyelési sáv, amelynek megjelenése az eredeti polimer-alkotókkal nem magyarázható, a folsavnak a cirkónium ionokkal alkotott komplexéhez rendelhető. A kioldódási maradék FTIR vizsgálatával pedig egyértelműen megállapítható, hogy a szilika mag feloldódása is megkezdődött a kéthetes bomlásvizsgálat alatt.

Toxicitás-vizsgálatot végeztünk CytoToxFluor™ assay alkalmazásával humán Jurkat sejteken. A vizsgálatot 0,025–500 $\mu\text{g/ml}$ koncentrációjú nanohordozó jelenlétében 3 különböző inkubációs idő (24, 48 és 72 óra) után végeztük el három-három párhuzamos mintán. Sem koncentráció-, sem időfüggő toxicitás nem volt megfigyelhető.

A 10 mM foszfát pufferben (pH 7,5) felvett $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2@\text{PMA}$ hordozó $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -jelzése 99%-os hatásfokkal elvégezhető a pertechnetát ón-kloridos redukciója mellett. *In vivo* SPECT/CT szervezetszlás-vizsgálat készült három him Fischer 344 patkányon, amelyekbe előzőleg 5×10^6 db folát receptort overexpresszáló hepatokarcinóma sejt került beültetésre. A szervekben mérhető aktivitás az injektlást követően 30 perc, 3 óra és 20 óra elteltével lett mérve. Az injektlált nanoteranosztikum közel fele a májban halmozódott fel, amint azt korábban hasonló méretű hordozó esetében megfigyelték.³⁵ A kiválasztó szerv mellett azonban a legmagasabb aktivitás a daganatban mutatkozott: az injektlált dózis 5–11%-a. Ez az aktivitás elegendő a daganatok megfelelő azonosításához és detektálásához.

Valós klinikai vizsgálatot modellezve folsav-overexpresszáló orrüregi karcinómában szenvedő, spontán daganatos macskát vizsgáltunk humán SPECT/CT készüléken.³⁶ A fúziós SPECT/CT képek kiegészítő adatként tekinthetők meg, elektronikus formában.

A kapott eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a komplex, szervetlen magra leválasztott polimer részecske diagnosztikai célra alkalmas. Hatóanyag nélkül is lehet vele folsav-túltermelő daganatot diagnosztizálni és lokálisan sugárkezelni. A hordozó további előnye, hogy a polimer héjban található β -ciklodextrin egységekkel várhatóan a hordozó fizikai-kémiai tulajdonságainak jelentős megváltoztatása nélkül lehet utólagos hatóanyag-betöltést

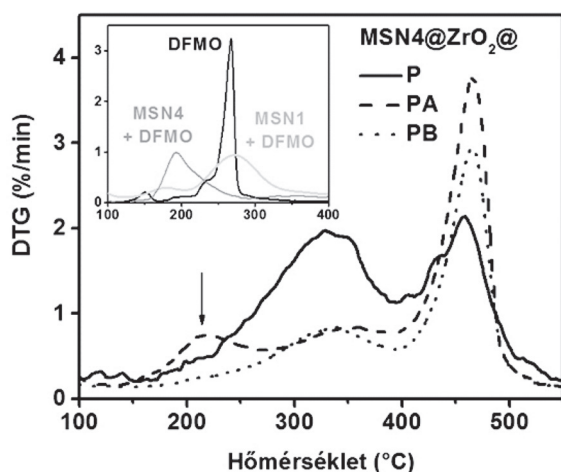
végezni, és így a tumornak leginkább megfelelő, egyedre (személyre) szabott terápiát végezni.

4.2. MSN@ZrO₂@P gyógyszerhordozók

Tömör Stöber szilika mag esetében a hordozó nagy része csupán passzív szerepet játszik a hatóanyag-hordozásban. A betölthető hatóanyag mennyiségének növelése érdekében mezopórusos szilika középpontú komplex gyógyszerhordozót szándékoztunk előállítani. A kiválasztott hatóanyag a DFMO volt, mivel jelentős mennyiségben adszorbeálódott szilika felületén. Ez a vízoldható kismolekula alacsony toxicitása és bizonyított rákellenes hatása ellenére sincs jelenleg klinikai használatban. Ennek egyik oka az, hogy cseppinfúzióban kell adagolni a betegeknek a gyors kiürülése miatt, és ez ágyhoz köti a pácienseket. Újbóli bevezetéséhez elnyújtott hatóanyag-leadást kell megvalósítani, valamint minél nagyobb lokális dózist. Erre a célra kívántunk gyógyszerhordozót kifejleszteni.

85 nm átmérőjű Yu szilika nanorészecskéket készítettünk (MSN1), és elvégeztük rajtuk az irodalom szerint a „pórusok méretét növelő” lúgos hidrotermális kezelést (MSN4).¹⁶ Az így kapott kétféle szilika magra ZrO₂ réteget választottunk le az irodalmi módszer további módosításával (MSN1@ZrO₂, ill. MSN4@ZrO₂).^{13,37} Polimer réteg leválasztásához almasavat és DFMO-t mértük a hordozóhoz, és azokat polikondenzációs reakcióban reagáltattuk. Attól függően, hogy a DFMO-t a ZrO₂ leválasztása előtt vagy után adtuk a hordozókhöz, létrehoztunk MSN@ZrO₂@PA és MSN@ZrO₂@PB jelű mintákat mindkét magon (MSN1, MSN4).

A TEM felvételek tanúsága szerint a lúggal kezelt MSN4 középpontú komplex hordozók felülete egyenetlenebb módon tartalmazza a polimer réteget, mint az MSN1 középpontú változat.

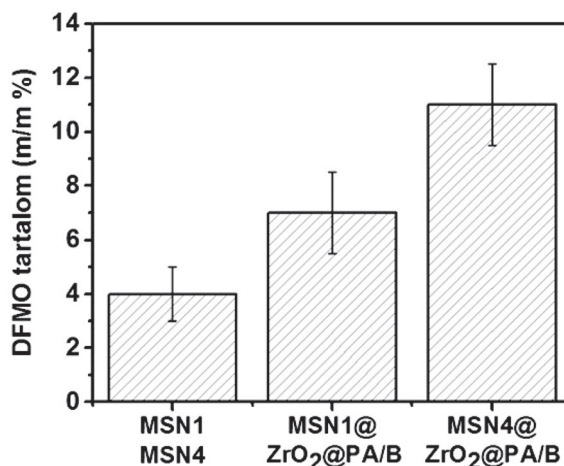


8. Ábra. Differenciális termogravimetriás görbék a DFMO-t nem tartalmazó (MSN4@ZrO₂@P), illetve a ZrO₂ leválasztása előtt (MSN4@ZrO₂@PA) és utána (MSN4@ZrO₂@PB) DFMO-val töltött nanohordozókon. A kis ábrán a DFMO differenciális bomlási görbéje látható fekete színnel, valamint a kezeletlen (MSN1) és lúgosan kezelt (MSN4) szilikákba töltött DFMO DTG görbéi szürke színnel.

Termogravimetriás méréssel hibahatáron belül azonos mennyiségű (5-9%) DFMO volt kimutatható mindkét bevonat nélküli szilika mintán (MSN1 és MSN4). Ezt a pikrilszulfonsavval végzett kolorimetriás teszt is

megerősítette, noha alacsonyabb átlagértéket mutatott (4%). A DTG görbék tanúsága szerint azonban különbség van a hatóanyag megkötésének módja között, mivel az MSN4 minta esetében a tiszta DFMO bomlási hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten figyelhetünk meg tömegvesztést, mintha azt a megváltoztatott (aktivált) szilika felület katalizálná (kis kép a 8. ábrán). A DTG görbék tanúsága szerint ez a különbség a polimerreteg leválasztását követően is megmarad (lásd a nyíllal jelzett bomlási csúcsot MSN4@ZrO₂@PA mintánál, 8. ábra).

Vizsgáltuk azt is, hogy eltömődnek-e a pórusok a ZrO₂ leválasztás következtében. Metilénkék (tesztmolekula) adszorpciója jelentősen lecsökkent a ZrO₂ leválasztás után mind az MSN1, mind pedig MSN4 mintán. Eszerint a metilénkék számára hozzáférhetetlenek lesznek a pórusok a leválasztás hatására. A hordozókat sósavas emésztést követően pikrilszulfonsavval reagáltatva kolorimetriásan meghatároztuk a komplex hordozókba zárt DFMO teljes mennyiségét (9. ábra).

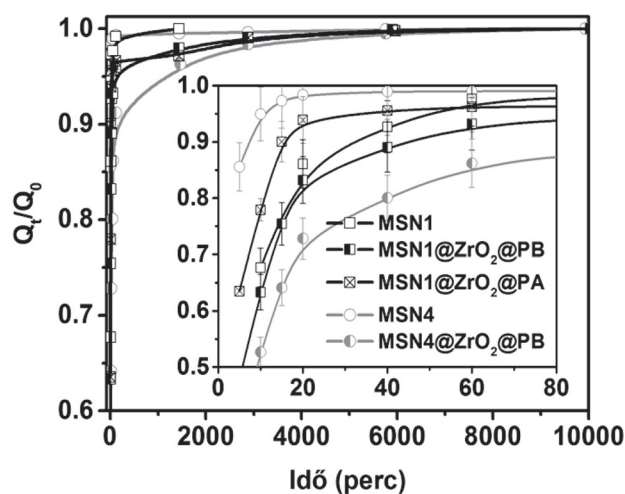


9. Ábra. Hatóanyag tartalom mennyiségi meghatározása sósavas emésztést követő pikrilszulfonsav tesztel mezopórusos szilika (bal oszlop), ill. lúgos utókezelés nélkül (középső oszlop) és lúgos utókezelés után (jobb oszlop) készített komplex gyógyszerhordozó nanorészecskéken.

Eszerint a lúgos kezelés jelentősen befolyásolta a komplex hordozókban megkötött DFMO mennyiségét. Mivel a pórusok mérete valójában nem változik, így azt feltételezzük, hogy az aktívabbá vált szilika felületre leválasztott nagyobb mennyiségű cirkónium-dioxid az, ami hatékonyabban katalizál: magasabb konverziójú polimer réteget alakít ki a részecskék felületén, amely így több hatóanyagot zár magába (a konverzió növekedése egyértelműen megfigyelhető a DTG görbékben, de itt az MSN1 hordozókról készült felvételeket a jobb átláthatóság kedvéért nem mutatjuk be).

Hatóanyag-kioldódási vizsgálatokat végeztünk HPLC-MS meghatározással annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, sikerült-e elnyújtottabbá tenni a hatóanyag leadását a komplex hordozókkal (10. ábra). A kioldódási görbék ábrázolásakor az adott ideig kioldódott DFMO mennyiségét (Q_i) osztottuk a 10000. percig kioldódott (teljes) mennyiséggel (Q₀) a görbék összehasonlíthatóságáért. Az üres szimbólumokkal jelölt, bevonat nélküli hordozókból az első két órában távozik a betöltött hatóanyag 99%-a. Ez a mennyiség 96%-ra csökken az MSN1 közepű komplex hordozóknál. További javulást

értünk el MSN4 közepű komplex mintán (93% kioldódás az első két óra alatt).



10. Ábra. Normált hatóanyag –kioldódás profilok a bevonat nélküli és a komplex bevonattal ellátott gyógyszerhordozó részecskékből.

Az utóbbi mintába ugyanakkor háromszor annyi hatóanyag lett betöltve, mint a bevonat nélküli szilikába. Így két óra után az MSN4@ZrO₂@PB minta még 7,7 µg/mg DFMO-t tartalmaz, amely további 2 nap alatt oldódik ki, szemben a natív szilikákkal, amelyekben már csupán 0,4 µg/mg van ekkor. Célunkat tehát elértük. További terveink között szerepel a hordozók terápiás hatékonyságának bizonyítása.

5. Összefoglalás

Változatos funkciókkal ellátott szilika, ZrO₂ és komplex szilika@ZrO₂@polimer hordozókat állítottunk elő különböző orvosi biológiai célra. Anyagaink fizikai-kémiai jellemzése és toxicitás-vizsgálata a hatóanyag-hordozók alkalmazásához nélkülözhetetlen információval szolgál. További terveink között szerepel nagy porozitású, ill. üreges hordozók készítése, illetve további szervetlen-szerves komplex hordozók kidolgozása.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük az analízisek elvégzését Kiss Teréznek, Drotár Eszternek, Németh Péternek, Klébert Szilviának, Szabó Pálnak, Magda Baláznak és Novákné Czégény Zsuzsannának. Anyagi támogatást nyújtottak az alábbi pályázatok: NANOSEN9 TECH-09-A1-2009-0117, ALMAACID (NFKP_07-A2-2008-0247), NANODRUG 2007ALAP1-00070/2008 (NIH) és CNK-81056 (OTKA).

Hivatkozások

1. Mura, S.; Couvreur, P. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 1394-1416.
2. Terreno, E.; Uggeri, F.; Aime, S. *J. Controlled Release* **2012**, *161*, 328-337.
3. Chen, X.; Gambhir, S. S.; Cheon, J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 841-841.
4. Popova, M. D. et al. *Int. J. Pharm.* **2012**, *436*, 778-785.
5. Cho, Y.; Shi, R.; Borgens, R. B.; Ivanisevic, A. *Nanomed.* **2008**, *3*, 507-519.
6. Lu, J.; Liong, M.; Zink, J. I.; Tamanoi, F. *Small* **2007**, *3*, 1341-1346.
7. Huang, I.-P. et al. *Mol. Cancer Ther.* **2011**, *10*, 761-769.
8. Kohal, R. J. et al. *Dent. Mater.* **2013**, *29*, 763-776.
9. Hisbergues, M.; Vendeville, S.; Vendeville, P. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **2009**, *88*, 519-529.
10. Catauro, M.; Raucci, M.; Ausanio, G. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2008**, *19*, 531-540.
11. Srinivas N.; Buvaneswari, G. *Trends Biomater. Artif. Organs* **2006**, *20*, 24-30.
12. Tang, S.; Huang, X.; Chen, X.; Zheng, N. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2442-2447.
13. Kim, J. et al. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 1243-1247.
14. Anderson, J. A.; Fergusson, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *246*, 177-188.
15. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Coll. Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
16. Yu, M. et al. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *376*, 67-75.
17. Wacha, A.; Varga, Z.; Bóta, A. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 1749-1754.
18. Hartlen, K. D.; Athanasopoulos, A. P. T.; Kitaev, V. *Langmuir* **2008**, *24*, 1714-1720.
19. Pálmai, M. et al. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *390*, 34-40.
20. Pálmai, M. et al. *Bifunctional silica nanoparticles bearing aminopropyl and squaric acid functional groups.* *BioNanoMed* **2012**, Krems, Austria.
21. Pálmai, M. et al. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *445*, 161-165.
22. Heroult, J.; Nischwitz, V.; Bartzak, D.; Goenaga-Infante, H. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406*, 3919-3927.
23. Widoniak, J.; Eiden-Assmann, S.; Maret, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *15*, 3149-3155.
24. Ghanashyam Krishna, M.; Hartridge, A.; Bhattacharya, A. K. *Int. J. Mod. Phys. B* **2002**, *16*, 4017-4025.
25. Aytimur, A.; Uslu, I.; Koçyiğit, S.; Özcan, F. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 3851-3856.
26. Azorin, J.; Rivera, T.; Furetta, C.; Sánchez-Rodríguez, A. *Mater. Sci. Forum* **2005**, *480-481*, 145-148.
27. Soares, M. R. N. et al. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 013516 (1-5).
28. Zhang, C. et al. *Langmuir* **2009**, *25*, 7078-7083.
29. Naszályi Nagy, L. *J. Mater. Chem. B* **2015**, doi:10.1039/C5TB00832H
30. Greish, K. *Methods Mol. Biol. Clifton NJ* **2010**, *624*, 25-37.
31. Takahashi, K.; Shibagaki, M.; Matsushita, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1989**, *62*, 2353-2361.
32. Naszályi Nagy, L. et al. Preparation and characterization of silica@zirconia@copolymer nanocarriers *Colloid Polym Sci* **2015**, accepted.
33. Iler, R. K. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, John Wiley & Sons: New York, **1979**.
34. Renger, C. et al. *J. Ceram. Process. Res.* **2006**, *7*, 106-112.
35. Polyák, A. et al. *Int. J. Pharm.* **2013**, *449*, 10-17.
36. Polyák, A. et al. *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2014**, *42*, S442.
37. Császár, B. et al. *Slow-release nanocarriers for eflornithine anti-cancer drug* **2014** Dechema Workshop on Soft Smart Particles, Frankfurt, Germany Abstr. P17.

Preparation and characterization of inorganic drug nanocarriers

The laboratory of Biological Nanochemistry was founded in 2009 for the preparation and characterization of sensor and drug nanocarriers. In this paper we summarize our results concerning the development of inorganic-based nanocarriers (silica, zirconia and silica@zirconia core@shell particles).

Silica nanoparticles

Multifunctional silica nanoparticles were obtained starting from 20 nm diameter Stöber silica particles (Fig.1 left). An original, "green" synthesis route was elaborated by our group for their aminopropylsilylation.¹⁹ The partial transformation of amino-groups led to a) fluorescein-labelled and amino-bearing bifunctional particles, that showed good uptake in H358 cells; b) amino- and thiol-bearing bifunctional particles (using sulfo-SMCC linker) for further labeling with sensor dye and targeting protein, and c) squaric acid and amino-bearing bifunctional particles that showed good biocompatibility in CellTiterGlo® assay.

Porous drug carrier nanoparticles were obtained by the method of Yu *et al.*¹⁶ (MSN, 85 nm diameter, Fig. 1 center). Their characterization by N₂ adsorption-desorption evidenced that contrary to the literature, these are microporous materials (not mesoporous) with mean pore diameter of 1.6 nm. 1.5 m/m% daunorubicin, 3.5 m/m% ursolic acid (UA), 6.5 m/m% DL- α -difluoromethyl-ornithine (DFMO) and 17.5% doxorubicine (DOX) were encapsulated into their pores.

Metrological standards were prepared and characterized by the method of Hartlen *et al.*¹⁸ (20 nm diameter, Fig.1 right). After elaboration of the total synthesis of isotopically enriched ²⁹Si-TEOS, we also prepared isotopically enriched ²⁹Si-silica particles for further use in FFF-ICP-IDMS analysis technique as internal standards.^{21, 22}

Zirconia particles

Drug carrier zirconia particles with 300-400 nm diameter were prepared in a single step reaction by the method of Widoniak *et al.*²³ (Fig.3). Our experiments carried out for the improvement of the synthesis route showed that these particles were inherently fluorescent and microporous, which has not been described before. 0.65 m/m% DFMO, 1.75 m/m% DOX and 2.6 m/m% UA was encapsulated into the pores. The adsorption of ursolic acid has induced a sufficiently high shift in the isoelectric point of zirconia to obtain stable colloid at physiological pH. ^{99m}Tc isotope labeling was carried out on the stable suspension in phosphate buffer with excellent labeling stability (~99%). A first *in vivo* biodistribution study was performed in a healthy dog showing that colloid stability was maintained during the intravenous administration and circulation.²⁹

Silica@zirconia core@shell nanoparticles

SiO₂@ZrO₂@PMA nanotheranostics

We prepared 100 nm diameter Stöber silica particles and have adapted the method of Kim *et al.*¹³ for their coverage with ZrO₂. A complex polymer shell was thereafter formed at their surface using L-(-)-malic acid, β -cyclodextrin, folic acid and diamino-polyethyleneglycol chains. The diameter of the resulting drug

carrier is nearly 130 nm (Fig.5). Though according to zeta potential – pH curves, the complex nanocarriers should be stable in a wide range of pH, our study revealed that due to zwitterionic structuration, dispersed state can only be obtained at pH over 7. We studied the degradation of the nanocarriers in saline during two weeks' period. Open loop method was used discarding the whole supernatant every day of the study. We observed huge variation of the supernatant composition during the degradation process (Fig. 7). Among the spectral bands of the polymer components we have also detected new bands corresponding to folic acid – zirconium ion complex that has not been described before in the literature. Fourier-transform infrared analysis of the residual particles showed the partial dissolution of silica core, as well. The complex nanocarriers did not show concentration or time dependent toxicity in a CytoToxFluor™ assay carried out on human Jurkat cells (incubation times: 24-48-72 h; concentration 0.025-500 μ g/ml). Radiolabelling with ^{99m}Tc showed excellent *in vitro* and *in vivo* stability. Preliminary biodistribution examinations were performed in tumor bearing rat models. The labelled nanocarrier showed promising tumor accumulation (5-11% of injected dose).³² A spontaneously diseased veterinary patient (cat) was administered the radiolabeled nanosuspension, which has shown good diagnostic potential for the folate overexpressing tumor (see electronic supplementary material).³⁶ By that means, our complex nanocarrier is a potential theranostic tool that can further be filled with various anticancer agents (personalized medicine) without inducing significant change in the physico-chemical properties of the nanocarrier due to the built-in β -cyclodextrin rings.

MSN@ZrO₂@P drug nanocarriers

This time we aimed at the preparation of slow-release nanocarriers for DFMO. The core of the complex nanocarrier has been changed to porous Yu silica for the achievement of high drug content (MSN). A basic hydrothermal treatment was applied to an amount of the original MSN1 to obtain "larger pore size" sample (MSN4) according to the literature.¹⁶ As DFMO has both amine and carboxyl groups we simply co-condensed it with L-(-)-malic acid to obtain a copolymer at the surface of the core@shell particles (PB samples). We also prepared samples adding DFMO to the particles before zirconia deposition (PA samples). TEM pictures showed that the polymeric shell is less uniform for these particles than for SiO₂@ZrO₂@PMA particles. Thermogravimetry (TG) showed 30-40 m/m% polymer at the surface of the inorganic cores. After acidic degradation of the whole polymeric shell, picrylsulfonic acid test was performed on each sample to determine the quantity of encapsulated DFMO (Fig. 9). The hydrothermal treatment seemed not to affect the quantity of encapsulated DFMO for uncovered silica samples, but TG reveals a notable difference in the mode of adsorption (Fig.8 inset). This difference is apparently conserved after deposition of zirconia and preparation of polymeric shell (Fig. 8). The adsorption of methyleneblue on native (MSN1), hydrothermally treated (MSN4) and zirconia-covered analogues evidenced the fouling of pores by zirconia deposition. Interestingly, the same drug content was obtained for PA and PB samples, but an important increase was achieved by the hydrothermal treatment of the core. We assume, that the activation of silica surface took place allowing the deposition of higher zirconia quantity (larger surface), that could act as a more efficient catalyzer in the co-condensation reaction. TG curves prove a significantly higher conversion of the shell of MSN4 compared to those obtained on MSN1 under the same synthetic conditions (MSN1 curves are not shown in Fig. 8). According to our release kinetics experiments, we successfully realized the prolonged release of DFMO (Fig. 10).³⁷

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Nagy Tibor Zsigmond

A szerkesztőség címe:

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

telefon: 372-2910; fax: 372-2909; e-mail: mkf@para.chem.elte.hu

URL: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta

telefon: 201-6883; e-mail: androsits@mke.org.hu

URL: <http://www.mke.org.hu>

Internetes változat: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Nyomda:

Europrinting Kft., 1201 Budapest, Vágóhid u. 55.; telefon: 287-8495, 96; fax: 287-8497

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Előfizetési díj egy évre MKE tagoknak 1400,- forint, közületeknek 5000,- forint.

Közleményeink kivonatosan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

A folyóiratot az MTMT indexeli, és a REAL archiválja.

Index: 25.540

HU ISSN 1418-9933

