

Bevezető az 1956-os forradalom és szabadságharc 50. évfordulójáról szóló megemlékezésekhez

Tisztelt Olvasó!

Nemrég ünnepelte az Ország az 1956-os szabadságharc és forradalom félévszázados jubileumát. Októberi osztályülésén a Kémiai Tudományok Osztálya is megemlékezett e történelmet formáló eseményről. Nekem jutott a megtiszteltetés, hogy tömören összefoglaljam a vegyészek szerepét a sorsfordító napok történéseiben. Az volt a szándékunk, hogy csak a tényekre szorítkozva, de legalább az öt egyetem, ahol akkor vegyészképzés folyt, a három nagy gyógyszergyár, s a két nagy kémiai kutatóintézet (KKKI, GYKI) falai között 56-ban történekről, munkatársaik szerepvállalásáról, későbbi sorsáról szó essék e megemlékezésben. E tíz intézményből néhány kollegánkat, lehetőleg olyanokat, akik az adott munkahelyen élték át az 56-os eseményeket, kértem meg, hogy röviden foglalják össze és írják le élményeiket, emlékeiket.

Itt is szeretnék ismét köszönetet mondani valamennyi kedves barátomnak, kollegámnak, Bajusz Sándornak, Berényi Dánielnénak, Brücher Ernőnek, Czvikovszky Tibornak, Görög Sándornak, Inczedy Jánosnak, Kálmán Alajosnak, Kucsman Árpádnak, Lányi Györgynek, Liptay Györgynek, Lipták Andrásnak, Paczolay Gyulának, Pallos Lászlónak és Széll Tamásnak, akik segítettek az anyaggyűjtésben, illetve hozzájárultak ahhoz, hogy e megemlékezés minél hűségesebb, tartalmasabb, sokoldalúbb és tévedésektől mentes lehessen. Nemcsak adatokat, tényeket, de többüktől élmény-gazdag, kitűnő és tanulságos írásokat is kaptam. Mivel azonban megemlékezésemet ésszerű időkorlátok között kellett összeállítanom, csak szemelgethettem a gazdag anyagból, bár jószívről minden kihagyott mondatért fáj a szívem. Ezért javasoltam a Kémia Tudományok Osztályának, hogy ezeket az írásokat, a szerzők hozzájárulásával, a Magyar Kémiai Folyóirat hasábjain adja ki, hogy az egész magyar vegyésztársadalom számára hozzáférhetővé váljanak. Az Osztály e javaslatot támogatta és emellett honlapján elektronikus formában is közzéteszi a visszaemlékezéseket.

Ötven év múltán, s az ez idő alatt kényszerű agyonhallgatás, fondorlatos és gátlástalan torzítások, hamisítások következtében, s mert a szemtanúk és résztvevők közül igen sokan már nem élnek, az emlékek, események, tények nagyon hézagosak, a kapott információk esetlegesek és igencsak hiányosak. Eme ésszerű időbeli és terjedelmi korlátok közé szorított visszaemlékezéseknek azonban nem lehet célja az amúgy sem teljesíthető teljesség. Azt azonban nagyon remélem, hogy az itt közreadott visszaemlékezések így is jellemző és hű képet adnak a kémikusokat is érintő forradalmi eseményekről és a következményekről.

Sohár Pál

KÉMIKUSOK AZ 1956-OS FORRADALOMBAN*

Tisztelt Osztály, kedves kollegák, barátaim!

Ezekben a napokban ünnepli az Ország a magyar történelem egyik legfényesebb fejezete, a magyarság szabadságvágyának hősi megnyilvánulása, az 1956-os szabadságharc és forradalom félévszázados jubileumát. Az ünneplésből a Kémiai Tudományok Osztálya sem maradhat ki, s igen nagy öröm és megtiszteltetés számomra, hogy az Osztályelnök úr engem bízott meg azzal, hogy a magyar kémikus társadalom szerepéről, részvételéről az akkori eseményekben, a megtorlás vegyész áldozatairól és a hazájukat elhagyni kényszerülő kollegáinkról, hacsak igen szűkre szabott keretek között is, a mai osztályülésen megemlékezzek.

Korosztályom számára a Sors kivételesen nagy ajándéka volt, hogy egyetemistaként, határtalan lelkesedéssel, naiv idealizmussal, fiatalos lendülettel és minden mérlegeléstől, megfontolástól mentes önfeláldozásra is készen szemtanúi, cselekvő résztvevői lehettünk az 1956-os történelmet formáló eseményeknek. Sokadmagammal évtizedeken át hittünk abban, hogy eljön az idő, amikor nemzeti ünnep lesz október 23. Mi, akkori fiatalok nagyon sokat köszönhetünk 56-nak: Nézeteink kikristályosodását, megszilárdulását nemzetről, hazáról, szabadságról, a szülőföld iránti felelősségről, összetartozásról, hűségről, emberségről, morális értékrendről, hagyománytiszteletről. E néhány októbervégi nap a nemzeti és politikai öntudatra ébredést, a felnőtté válást hozta meg számunkra.

Öt évtized múltán, bármennyire is sorsdöntők voltak az októberi napok, az emlékek részben elmosódtak, kihullottak az idő rostáján, talán itt-ott más színezetet, hangsúlyt is kaptak, de egyes momentumok mozaikszerűen máig frissek maradtak, s úgy élnék bennünk, bennem, mintha ma történtek volna. Az emlékek e töredékes, hézagos fennmaradása talán részben annak a következménye, hogy a lelkes forradalmi hangulat egyfajta fél-önkívületi, bódult, súlytalansági állapotban tartott bennünket, mintha valamivel a talaj, a realitások világa fölött jártunk volna és a valóság csak mintegy ködfátyolon átszűrődve jutott el a tudatunkig. Gondolom, másokkal is így van ez, s ennek tudatában kértem meg néhány barátomat, kollegámat, hogy segítsenek a ma is frissen élő mozzanatokból egyet-kettőt felvillantani, felidézve velük az egykor történeteket.

Az volt a szándékunk, hogy csak a tényekre szorítkozva, de legalább az öt egyetem, ahol akkor vegyészképzés folyt, a három nagy gyógyszergyár, s a két nagy kémiai kutatóintézet (akkori nevükön a KKKI és a GYKI) falai között 56-ban történetekről, munkatársaik szerepvállalásáról, későbbi sorsáról szó essék e megemlékezésben. E tíz intézményből néhány kollegánkat, lehetőleg olyanokat, akik az adott munkahelyen éltek át az 56-os eseményeket, kértem meg, hogy röviden foglalják össze és írják le számomra élményeiket, emlékeiket. Ésszerű keretek közt csak arra van mód, hogy a kapott anyagból egy-egy momentumot önkényesen kiragadva, jellemző képet adjak a kémikusokat is érintő forradalmi eseményekről és a következményekről.

Az előzményekről Czvikovszky Tibor műegyetemi tanár sorait idézem: „1956 őszén a kollégiumi folyosók és szobák, de még az óráközi szünetek is megteltek egyre nyílabb vitákkal. Annyi belénk sulykolt óvatos meghunyászkodás, provokációtól való félelem után egyre üdítőbb pezsgés indult meg a fejekben és a szívekben. Ausztria semlegessé válása, a lengyel liberalizáció, s a magyar belpolitikai fejlemények megmozdították a jövendő mérnökeinek fiatal fantáziáját.” írja.

Így érkezett el október 22. A Műegyetem aulájában azon a történelmi jelentőségű eseményekbeli részvétel tudatától mámoros októberi éjszakán, több ezer egyetemi hallgató kollektívan öntötte szavakba, foglalta pontokba a magyar nép akaratát. Azóta számtalanszor tapasztaltam a „kollektív fogalmazás” lehetetlenségét: már fél tuca ember is elég, hogy mondatokon, szavakon órákon át eredménytelenül vitázzon. Ez a sikeres közös fogalmazás egyike az azokban a rendkívüli napokban, a legkülönbözőbb dolgokban megnyilvánuló csodáknak, amelyek kifejezői a csak nagyon ritkán létrejövő, sokakat, akár nagy tömegeket is egyesítő teljes nézetazonosságnak, közös akaratnak.

A „Határozat” ezt a nevet kapta a 14 pontot magába foglaló proklamáció azt a naiv optimizmust, szinte gyermeki hitet sugározza, amelyet, fittyet hányva realitásoknak, s a történelmi feltételeknek, a tankönyvekből, irodalmi alkotásokból akkor a szívekbe költözött tette és önfeláldozásra is kész hazafiság, magyarságtudat, nemzethez-tartozás érzése diktált. Ez a minden résztvevőt átható lelkesedés nem tudott, nem akart számolni mindazzal, ami rövidesen bekövetkezett: a bukással, a kegyetlen és aljas bosszúval, a sok évtizedes elsilányulással, a hazugságokkal és képmutatásokkal, az idegen érdekek gátlástalan, önző célokból vállalt kiszolgálásával, a nemzeti öntudatot titkoló, sőt szégyellő, a feljelentések és besúgások morális züllést hozó korszakával, de tudat alatt, ösztönösen sejtette, mint ahogy azt is, hogy vér, szenvedés, áldozatvállalás nem hiábavaló: későbbi évtizedek kiapadhatatlan erkölcsi erőforrásává válik, s Magyarországnak, a magyar népnek tiszteletet, megbecsülést és csodálatot terem a nemzetek közösségében.

A diákgyűlés spontán felkiáltással jelölt ki három hallgatót (egy építészt, egy vegyészt, s egy gépészt (vagy villamosmérnök hallgatót (erre már nem emlékszem), hogy a késő éji órákban fogant szöveget sokszorosítsa. Erre a BME központi épületének stencilező szobájában került sor (ez egy apró, szűkös helyiség volt a magasföldszinten, a Kémiai Technológiai Tanszékkal, illetve a hozzátartozó előadóteremmel szemben) a hajnali órákban. A vegyészhallgató e sorok írója volt. Az első, olajfoltoktól már csak kissé szennyezett és hosszú időn át rejtegetett példányt, a 6330 sorszámú sten-cil-szöveggel, ma is őrzöm. Politikai

*Elhangzott az MTA Kémiai Tudományok Osztálya 2006 október 17.-i osztályülésén (Chinoi-Sanofi-Synthelabo Group, Budapest)

elővigyázatosságból akkoriban számozni kellett a sokszorosított szövegeket és ez a "biztonsági" sorszám paradox módon a "Határozat" lapján is ott díszleg.

Érdeemes felidézni, hogy a diákgyűlés hangulata, s ezzel a pontokba foglalt követelések jellege hogyan változott október 22. estjén. A nagygyűlést az MDP és a DISZ rendezte. Az egyik szónok az írószövetség képviselőjében Kuczka Péter író volt. Beszéde alatt egyre nőtt az ellenszenv és elégedetlenség, fokozódott a hangulat. A közbekiáltásokkal egyre sűrűbben megszakított beszéd befejezetlen maradt és még ma is előttem a kisvártatva pánikszzerűen távozó szónok lobogó lódenkabátja a K épület hosszú folyosóján, amint elmenekül a népharag elől. A pontok fogalmazása során a kezdetben felmerült, s főként a diákság anyagi gondjainak megoldására vonatkozókat (menza, diákothton, vasúti kedvezmény) fokozatosan kiszorították az egyre radikálisabb és egyre inkább politikai jellegű követelések (a szabad vizsgák és egyéni külföldi utazások lehetővé tételétől, a norma- és beszolgáltatási rendszerek, politikai perek felülvizsgálatán és a pártreform követelésén – pártkongresszus összehívása, Nagy Imre vezette kormány – át). Éjfél tájra már a Kossuth-címer és a több-párt rendszer visszaállítása, titkos szavazás és a szovjet csapatok kivonása került a pontok közé, utóbbiak egyre előbbre sorolva. Az egyenként megszavazott pontokat gyorsírással feljegyezték, s erről a jegyzetről készült a stencil-szöveg. Döntés született a „Határozat” beolvasásáról a Rádió-ban, eljuttatásáról nagy vállalatokhoz, intézményekhez, s a hadsereghez, hogy a diákság követeléseinek támogatásához a társadalom minél szélesebb körét lehessen megnyerni. Ezt a „Határozatot” osztottuk szét másnap az október 23.-i diákfelvonulás résztvevőinek, és az utca velünk örvendező népének. „Felejthetetlen az a napsütötte késő-őszi kedd, október 23.”, írja Czvikovszky Tibor. „A reggeli előadások után megállt az élet. Felbolydult méhkashoz hasonlított az egyetem. 48-as ifjaknak éreztük magunkat, s ami a legfontosabb: nem féltünk! Délután kettőkor nyolcas sorokban, kart kar-ba öltve megindult a diákfelvonulás ki a Gellért térre, végig a Dunaparton a Bem-térig, majd a Parlamenthez és tovább a Rádióhoz. Megállíthatatlan volt a forradalom.”

A többi budapesti egyetem diákjai is csatlakoztak a műegyetemi felvonulókhoz. AZ ELTE hallgatói a Rákóczi úton és a Margithídon át értek el a Bem-szoborhoz és csatlakoztak a műegyetemiekhez. A parlamenthez már együtt vonultunk tovább. A vidék is megmozdult, az egyetemi városokban gyűléseket és felvonulásokat szerveztek szolidaritásuk kifejezéséül a budapestiekkel. Szegeden már 23.-án este lövések is eldőrdültek (igaz, mint később kiderült csak vaktölténnyel), amikor a diákok a textilgyárhoz vonultak, a dolgozókat csatlakozásra felszólítandó. Veszprémben 23.-án nagygyűlés, megalakul a MEFESZ, másnap pedig kimondják az egyetemi autonómiát, 25.-én tömegtüntetés a hallgatók részvételével.

A felvonulás híre futótűzként terjed, s ahogy Bajusz Sándor írja, a GYKI-ba is hamar eljut. Először csak tréfálkoznak, mondván „mégis igaz a marxista tanítás, hogy a történelmet nem a nagy személyiségek, hanem a tömegek formálják. November 4.-én aztán kiderül, hogy ez a marxista tétel is téves.” De két nap múlva már véresen komolyra fordulnak az események. Wix György Kossuth díjas mikrobiológust keresik a Vas utcai kórházból: Kifogyott a gyógyszer, tele vannak haslövéses sebesültekkel, antibiotikumra van sürgős szükség. Bajusz vöröskeresztes zászlót fest egy konyharuhára, ezt fölszerelik egy kisteherautó antennájára, felpakolják Wix-el a GYKI-ban tárolt kilónyi terramicint, s elindulnak Kőbányáról a Vas utcába. Utközben ÁVO-sok tartóztatják föl, de megtudva, hogy gyógyszert visznek, tovább engedik őket, s a terramicint szerencsésen célba juttatják. Itt újabb vállalkozásra kéri Bajuszékát, hozzanak morfint is a Török laborból. Ez a Király utcában volt, s visszatérünkben gyerekek füttye, integetése figyelmeztette őket tankok közeledtére. Így még idejében megálltak, mielőtt a tankágyúk rövid sorozata süvített át a keresztelni szándékolt utca hosszában. A jelenet még kétszer ismétlődött mire szerencsésen visszaértek a Vas utcába. Ott köszönték a morfint, de még egy harmadik feladatra is kérték őket: a Humánból kellett penicillint és gázoldómaszérumot hozniok. Ezt is vállalták. Utközben nemzeti zászlóval letakart holttestet láttak, a Baross téren feltartóztatta őket a lincshangulatban levő tömeg. Arra gyanakodtak, hogy fegyvert szállítanak a vöröskereszt leple alatt. Wix lélekjelenlétének köszönhetően, aki delegáltakat invitált a szállítmány ellenőrzésére, ezt is megúszták. Wix rövidesen kiszállt az autóból, hogy ellásson egy sebesültet, Sanyi barátom pedig újabb incidens nélkül ért haza Zuglóba a kis teherautó.

Ide tartozik, hogy a Chinoin, a Richter és az EGYT a forradalom napjaiban, s azt követő zavaros időszakban is – a lehetőségekhez igazodva – folytatták a termelőmunkát és biztosították a kórházak gyógyszerellátását. Az EGYT kiemelt figyelmet fordított a gyermektápszer ellátás zavartalanságára. Mindenhol nemzetőrség, forradalmi bizottságok és munkástanácsok alakultak, s ezek tagjaiul, sokszor politikai nézeteiktől is függetlenül – mert végre demokratikus úton lehetett választani – természetesen a szakmailag kiváló, emberileg legmegbecsültebb és legtekintélyesebb munkatársakat választották meg. Mivel a szabadságharc leverése után főként ezekből a személyekből lettek az üldözöttek, egyfajta kontraszelekción eredményezett a választások demokratikus módja: éppen a legtehetségesebb, legbecsültebb emberek nem kerülhettek éveken át, nem ritkán évtizedeikig sem, az őket megillető vezető pozíciókba. Egyetlen példát kiragadva a sok közül: ez a sors jutott Varga Ernő ter-melési vezetőnek az EGYT-ben, aki pedig a biztonságos háttérbe vonult igazgató és disszidáló főmérnök helyett átvette a gyár irányítását, s neki volt köszönhető, hogy a termelés nagyobb zökkenők nélkül vészelte át a kritikus időszakot.

Amint az új szovjet-hű vezetés november 4.-ét követően a szovjet tankok árnyékában szilárdulni érezte a talajt a talpa alatt, megkezdődött a kommunista hatalmi intézmények újjászervezése, a példátlanul kegyetlen és barbár megtorlások korszaka. Több száz kivégzettje (számuk jóval meghaladja a Haynau-Bach korszak áldozatainak számát), közel 18 ezer, egy évnél hosszabb börtönbüntetésre ítélt áldozata van e korszaknak. Vegyész halálra ítéltől nem, viszont néhány deportált vagy börtönt szenvedettől tudunk. Annál több pályatárs volt a nyugatra menekült mintegy 200 ezer, s állását elveszített vagy különböző szigorúságú büntetést kapott honfitársunk között. A vegyészársadalom disszidáltjairól nem sikerült konkrét adatokhoz jutni, de az tudható, hogy nagyon érzékeny veszteség érte mind a kutatóintézeteket, mind a vállalatokat. Az EGYT-ből pl. negyedszázánál

több munkatárs távozott, s kézenfekvő feltételezni, hogy a többi intézményt is megtizedelte ez a menekülési hullám. A veszteség még a számszerűséghez mérten is sokkal számottevőbb volt, mert az eltávozottak átlagos képessége, tudása, képzettsége, tapasztalata fölülmulta az itthon maradókét. Érdekes feljegyezni, hogy a forradalom leverése után távozók között feltűnően nagy számban voltak a kommunista rendszer kegyelmei, vezető káderei. Pl. az ELTE'-n „legreakciósabb”-nak tartott Szerves Kémiai Tanszék oktatóinak mintegy negyede ifjú disszidált, közöttük öten, tehát többségben kommunisták.

A hatalom-restauráció keretében került sor a BME-n a megsemmisült káderanyag pótlására, un. „elbeszélgetések” keretében, amikor pártfunkcionáriusokból álló bizottság elé egyenként beidéztek a hallgatókat, felszólították a pártba, illetve KISZ-be való belépésre, 56-os „bűneik” megbánására, a forradalmat elítélő nyilatkozatok megtételére. A száz körüli létszámú harmadéves vegyészfolyamunk hallgatói közül a nagy nyomás hatására 1959-re májusára mindössze féltucatnyin maradtunk, akik megtagadtuk a KISZ-be való belépést. Néhány évfolyamtársunkat eltávolították az egyetemről és azzal riogattak, hogy aki nem lép be a KISZ-be, nem kap majd állást. Az én esetemben így is történt, fél év telt el, mire legutolsóként, protekcióval, állatorvosi munkakörben sikerült elhelyezkednem, az egyetemről útravalóul kapott káderlapnak köszönhetően. Tucatnyi évfolyamtársunk nyugatra menekült, de a másodévesek közül ennél sokkal többen, az évfolyam közel harmada távozott. A kizártak közül egyetlenként említtem a nemrég elhunyt Lauritzné Sós Katalint. A későbbi kiváló élelmiszeralitikus, kandidátus csak évekké később fejezhette be tanulmányait. Az volt a bűne, hogy egyetlen éjszakára befogadta munkástanácselnökké választott menekülő unokatestvérét. A BME oktatók közül Nemes Katalin börtönbe került, Ladik János állását veszítette el. Szegedről Fodor Gábort, több oktató társával együtt eltávolították az egyetemről, másik tagtársunk, Görög Sándor 56-os nemzetőr ellen fegyelmi indult, visszaminősítettek, s mint visszaemlékezésében Széll Tamással egybehangzóan írja, Márta Ferencnek köszönhetette a súlyosabb következmények elmaradását. Széll Tamás már november folyamán egy menekülő házaspárt bújtatott. A férjet később kivégezték, felesége, Forró Mariann szegeden végzett vegyész börtönbe került. Debrecenben Dede László tanársegéd és Scholtz László hallgató kapott 2, illetve 1 éves börtönbüntetést (előbbit első fokon 15 évre ítélték), Golenya József vegyészhallgatót hazautaztatásban igazoltatták, majd „gyanús egyetemistaként” egy hónapra, Ungvárra deportálták és börtönben tartották, Imre Lajos egyetemi tanár, az Egyetemi Forradalmi Bizottmány elnöke megrovásban részesült. A veszprémi oktatók közül nov. 7.-én 3 oktatót és 61 egyetemistát deportálnak. December folyamán 13 oktatót elbocsátanak az egyetemről, Szabó Lászlót internálják, Füredi Zoltán és Sasvári Mihály hallgatókkal együtt. Gegus Ernőt a Veszprémi Egyetem későbbi tudományos főmunkatársát – egyetemi státuszt börtönviseltként, bár megszerezte a tudományok doktora fokozatot, nem kaphatott – koholt vádak alapján három hónapra bebörtönözik.

Az ELTE forradalmi bizottságának elnökéül a sportvezetőként is nagyon népszerű fizikust, Cornides Istvánt választották meg. Kucsman Árpád professzor erről így számol be: „Ő megnyugtató és józan beszédet mondott, a finn példát tartotta követendőnek. Határozottan lecsillapította a bosszúra szomjazó radikálisokat, az exponált kommunistákat pedig csak arra szólította fel, hogy lehajtott fejjel vonuljanak háttérbe és dolgozzanak tovább, egyúttal biztosítva őket, hogy nem eshet bántódásuk. A restauráció mindeztől távolról sem volt hálás neki. 1957 tavaszán bebörtönözték és kivégzéssel fenyegették. Szabadon bocsátása után nem mehetett vissza az egyetemre, karrierjét kettétörték.” Hadd fűzzem hozzá ehhez: évekig vidéken dolgozott segédmunkásként és csak jóval később Pungor Ernő tagtársunk segítette képességeinek, tudásának valamelyest megfelelő kutatómunkához. Így vált fizikus létere részesevé, elsősorban a tömegspektrometria terén, kémiai természetű kutatómunkáknak. A rendszerváltás után sem rehabilitálták méltóképpen, az ELTE Fizikai Tanszékcsoport még speciálkollégiumi előadóként sem tette lehetővé visszatértét egyetemünkre. Ezt a szerkezetkutatói szakirányú képzés keretében mi ajánlottuk föl számára. Utolsó éveiben vállalva a heti rendszeres, sőt többnyire ennél is gyakoribb oda-vissza autózást a nyitrai magyaryelvű főiskolán tanított, ahol kollegái és tanítványai részéről ugyanolyan nagy tisztelet és szeretet vette körül, mint egykor az ELTE falai között.

Fontos hangsúlyozni, hogy sem az egyetemeken, sem a gyógyszergyárakban, sem pedig a kémiai kutatóintézetekben nem került sor atrocitásokra a forradalom alatt. Legfeljebb a vörös csillagok estek áldozatul a népharagnak, s ezek helyét a Kossuth-címer vagy a forradalom lyukas zászlója foglalta el az épületek homlokzatán és a tornyok ormán. Általános és jellemző része volt a forradalmi tetteknek a gyűlölet, mert számtalan terhelő valótlanságot tartalmazó káderanyagok birtokba vétele és megsemmisítése. Az egyetemen magam is részt vettem ebben az akcióban, s Ladik Jánost, tettes társamat az oktatók képviselőjében később ezért távolították el az egyetemről. Ezen túl esetleg még annyi történt, hogy a pártvezetőket és vezető kádereket eltanácsolták az intézményekből, de erre is csak kivételesen került sor, mivel legtöbbjük jónak látta, ha önként szem elöl tűnik. A kutatók, egyetemi oktatók és diákok épp úgy, mint a gyárak dolgozói biztosították a vagyonmegőrzést, ami sokszor nagy bátorságot, hősiességét követelt. Az üzemekben a közlekedési nehézségek miatt a szükségesnél sokkal kisebb létszámmal is zavartalanul folytatták a termelést. Elismeréssel kell szólni azokról a kollegáinkról, akik – gyakran a másik tábor személyiségeiként – segítettek a bajba-jutottaknak. Polinszky Károly a veszprémi egyetemről eltávolított hallgatók számára Budapesten esti tanfolyamot szervezett, s így, ha késve is, de ezek a diákok is diplomához juthattak. Ő és Benedek Pál mentési akciót kezdeményezett az elhurcoltak hazahozatalára. A Chinoinban a forradalom napjaiban eltávolított Darvas József igazgató, miután visszahelyezték pozíciójába, megakadályozta a belső áthelyezésnél súlyosabb retorziókat a vállalatnál. A Gyógyszerkutatóban Szűcsné, a személyzetis vette védelmébe Bajuszt és társait.

A sikeres pályát nyugaton befutott kémikusok közt egész sor kiválóság van. A BME, KKKI és GYKI disszidensei között van Bodánszky Miklós peptidkémikus (Clevelandi Egyetem), az Alan Pierce-díj első kitüntetettje, Gyermek László a Californiai Egyetem neves farmakológus professzora, Csizmadia Imre, Horváth Csaba, Ladik János külső tagok, Mester László és Móczár Elemér a Sorbonne professzorai, Oláh György Nobel díjas, Pavláth Attila az Amerikai Kémikusok Egyesülete volt elnöke, Rabó Gyula külső tag, Schügerl Károly a Hannoveri Egyetem professzora, aki különösen sokat segített a Magyarországról elmenekült kollegáinak és még nagyon hosszan sorolhatnám a híressé vált, nyugatra távozott kollegákat. Az ELTE Szerves

Kémiai Tanszékről egy autóban disszidált az antikommunista Kovács József és a megszállott ortodox-kommunista Kandel István. Előbbi a New York-i St. Johns egyetemen, utóbbi a Torontói egyetemen lett professzor. Könyves Imre pártbizalmi a svédországi Leo gyógyszergyárban futott be nagy karriert és a Lund-i Egyetem díszdoktorrá avatta.

A Szegedi Tudományegyetem tanácsa 1990-ben közel negyven egykori oktató és több, mint 80 hallgató rehabilitálásáról hozott határozatot, akik „politikai okokból váltak méltatlan, súlyos következményekkel járó eljárások áldozatává.” Az állásukat elvesztett oktatók sorában volt Fodor Gábor tagtársunk, aki mindannyiunk által jól ismert fényes karriert futott be később a tengeren túl, a megbüntetettek közt, mint már említettem, Görög Sándor volt osztályelnökünk és Kiss Árpád kvantumkémikus, a tudományok doktora, akkori tanársegédek, továbbá Bartha Lajos és Tóth József adjunktusok, utóbbi a KÖGYÓ későbbi kítűnő szteroid-kémikusa. Veszprémben is megtörtént a meghurcoltak rehabilitációja, s erről személyre szóló okiratot kaptak a jogsértettek.

1956 vízvázalasztó volt mindannyiunk életében, akik átéltek. Életre szóló barátságok szövődtek az akkor a barikád azonos oldalán állók között és máig sem múló, később sokszor alaptalannak bizonyult gyanakvás az ellenkező oldalon levők iránt. Nemcsak sorsunkat, magánéletünket és szakmai pályafutásunkat, de nézeteinket, életelveinket, politikai hovatartozásunkat is gyökeresen befolyásolta a forradalom és szabadságharc idején vállalt szerepünk. Bizonyára vannak, akik felfogása változott fél évszázad alatt, de azt hiszem döntő többségben vagyunk azok, akik számára 1956 sorsfordító és minden későbbi eseményt meghatározó, felemelő, lelkesítő, hosszú időn át egyedüli reményt és bátorítást adó élmény maradt, amelyre tisztelettel, csodálattal és büszkén emlékezünk.

Sohár Pál

Emlékeim a Gyógyszeripari Kutató Intézetből, 1956. októberéről

1956-ban a Gyógyszeripari Kutató Intézetben (GYKI)¹ dolgoztam a kőbányái részleg Preparatív (kémiai) Osztályán. Ebben a részlegben főként antibiotikum-kutatással foglalkoztak, és nem sokkal korábban sikerült megoldaniuk a nagyon hatékony terramicin (tetrán) hazai gyártását.

Október 23.-án, kedden, ebéd után páran a könyvtárban voltunk, amikor jött egyik kollégánk a friss hírrrel, hogy az egyetemisták végül is megtarthatják tervezett felvonulásukat. Mire egy másik megjegyezte: „tehát a hatalom végül is engedett a tömegek nyomásának, vagyis igaz az a marxista tanítás, hogy a történelmet nem a nagy személyiségek, hanem a tömegek formálják. Akkor mindannyian elfogadtuk ezt a megállapítást, hiszen csak november 4.-én derült ki, hogy ez a marxista tétel is téves.

Október 24.-én otthon maradtam, de 25.-én, csütörtökön – eleget téve a rádiófelhívásnak – bementem az intézetbe. Én viszonylag simán eljutottam Zuglóból Kőbányára, de Pestről, Budáról, távolabbi kerületekből ez biztosan nehezebb lehetett, mert az ottaniak közül nagyon kevesen érkeztek meg. Még el sem kezdtünk dolgozni, amikor a Vas utcai kórházból egy telefon üzenet érkezett. Dr. Wix György mikrobiológus-orvos kollégánkat² hívta egyik asszisztense, Andrassy Ilona grófnő, és tolmácsolta Klimkó professzor kérését, hogy az intézet juttasson el nekik antibiotikumot. Akármilyen, még antibiotikumot tartalmazó fermentlé is lehet, csak legyen valami, mert tele vannak haslövéses esettel, Klimkó professzor már több mint 24 óra egyfolytában operál, és már minden gyógyszerük elfogyott. Nem voltak háborúra felkészülve.

Wix doktor kezébe vette az ügyek intézését. Azonnal felhívta az illetékes igazgatóhelyettest és kérte engedélyét, hogy a páncélszekrényben tárolt kilónyi terramicint átadhassa a Vas utcai kórháznak. Az engedélyt természetesen megkapta. Most már csak az volt a kérdés, hogy hogyan jut ez el Kőbányáról a Vas utcába. Szerencsére ott volt az intézet kis teherautója és Józsi, a sofőr. Nekem jutott az a feladat, hogy egy – kevésbé mintás – konyharuhára nagy vöröskeresztet fessek piros tintával. Ezt az autó antennájára tettük, hogy jelezzük fontos küldetésünket, azután magunkhoz vettük a terramicint, és hármasban elindultunk. A Kőbányai úton ávosok állítottak meg bennünket. Sapkájukon már nem volt csillag, és rendesek is voltak, amikor kiderült, hogy gyógyszert viszünk, azonnal utunkra engedtek. Simán eljutottunk a Vas utcába, és Klimkó professzornak (vagy Ilonának?) átadtuk a terramicint. Köszönték, de még nem engedtek el bennünket. Kérték, hogy ha már autóval vagyunk, akkor menjünk el a Török Laborba morfinért.

A Török Labor a Majakovszkij (Király) utcában volt. A Vas utcából könnyen el lehetett jutni oda, csak négy utcát kellett keresztezni. Megkaptuk a morfint, és éppen indultunk vissza, amikor az első kereszteződésnél azt látjuk, hogy pár gyerek áll egy kapu alatt, két ujjuk a szájukban, alighanem nekünk füttyülnek. Azután integetni is kezdenek. Nem tudtuk ezt mire vélni, hát megálltunk. Nagy szerencsénk volt, mert a keresztezni szánt utca hosszában löttek tankágyúból egy rövid sorozatot. Amikor a dőrej megszűnt, gyorsan átvágtunk az utcán, és már figyelmesen közeledtünk a következő kereszttutcákhoz. Még kétszer megismétlődött az előző, a gyerekek figyelmeztetése és az azt követő sorozatlövés. Megérkeztünk a Vas utcába. A kórházban nagyon köszönték a segítségünket, és mindjárt meg is kértek bennünket, hogy hozzunk penicillint és gázödéma szérumot a Humántól.

A Rákóczi útra kikanyarodva egy nemzeti zászlóval letakart holttest mellett haladunk el, de azután már simán elértük a Humánt. Kissé zavartan fogadták a kérést, azután úgy döntenek, hogy odaadják nekünk a kért penicillint és szérumot a honvédség részére tárolt készletből, hiszen ezeket a gyógyszereket éppen ilyen, előre nem látott háborús célra tették félre. Megkapván a 3-3 láda penicillint és gázödéma szérumot, ismét elindulunk a Vas utca felé.

Megint megállítottak a csillagot már nem viselő ávosok, de tovább is engednek, végtére is gyógyszert vittünk. A Baross térre érve döbbenet láttuk, hogy az telis-tele van emberekkel. Elképzelhetetlen tömeg tömött sorokban, lépésben is alig tudunk haladni közöttük. Azután egyszerre csak felkiált valaki: „Emberek, már megint egy vöröskeresztes kocsiban szállítják a fegyvereket az ávosoknak. Elég volt ebből, borítsuk fel őket!” Borzalmas volt, bevallom, vacogtam a félelemtől. Ha ez a feldühödött tömeg ellenünk fordul, végünk van. Szerencsére Wix doktor nem esett pánikba. Kinyitotta az ajtót, és tárgyilagosan csak ennyit mondott a kocsis lépcsőjéről: „Emberek, mi tényleg gyógyszert viszünk! Ezt mindannyian nem ellenőrizhetik, de jelöljenek ki maguk közül néhányat, és nekik megmutatom a gyógyszereket.” Még jobban megijedtem. Mi lesz, ha a felbőszült tömeg képviselői éppen a „Gázödéma szérum” feliratú ládákat látják meg először. Hogy magyarázza meg nekik Wix doktor, hogy hiába „Gáz” ez azért gyógyszer. Szerencsénk volt, a penicillines ládák voltak elől. Éppen csak megpillantották ezeket az ellenőrök, és egyszerre többen is kiáltották: „Emberek, ezek tényleg gyógyszert visznek, engedjük őket tovább.” A tömeg szétvált, és éljenzések közepette folytattuk az utunkat a Rákóczi út, illetve Vas utca felé. A kórházban persze ennek a szállítmánynak is örültek, és most már – hála Istennek – több megbízatást nem adtak.

Elindultunk az autóval a nagykörút felé. Éppen odáig értünk, amikor ennek hosszában tüzeltek a tankok. A túloldalon egy kisebb csoport jajveszékelt egy nyilván sebesült ember körül. Wix doktor kiugrott a kocsiból, és mit sem törődve a tüzeléssel rohant át az úton azt kiabálva, hogy „engedjenek oda, orvos vagyok.” Nem tudom, hogy mennyi ideig volt ott, és mit tudott segíteni. Amikor visszajött azt mondta: „Sanyi, én itt lakom a Lágymányosban, hamar hazaérek gyalog is, de te Zuglóba mész, a Rákos patakon túlra, vigyen haza téged az autó.” Én ezt nagyon köszöntem, de inkább a gyaloglást választottam – nem éreztem biztonságosnak az autózást a forradalmi Budapesten.

A következő napok valamelyikén megválasztották a GYKI Munkástanácsát (amibe engem is beválasztottak), az elnök Dr. Horváth István, a kőbányai részleg biológiai osztályának a vezetője lett.

A Munkástanács november 3.-i ülésén felmerült, hogy el kellene bocsátani a volt személyzeti előadót, a vörösakadémiát végzett XY-t (nem emlékszem a nevére), minthogy őreá már úgy sincs szükség. Egyébként XY jóindulatú ember volt, és nyilván ennek köszönhető, hogy Horváth doktor más véleményen volt. Azt mondta, úgy tudja, hogy XY nemcsak vörös-akadémiát, de biológia szakot is végzett, biológia tanár, és mint ilyen ő alkalmazni tudja saját osztályán. Így is lett. A másik fontos döntésünk az volt, hogy azonnal kezdjük el a normális, folyamatos munkát. Ezért kértük az intézet dolgozóit, hogy hétfőn, november 5.-én mindenki igyekezzen leküzdeni az esetleges közlekedési nehézségeket, menjen be a munkahelyére, és kezdjen el dolgozni.

Tudjuk a folytatást, november 5.-én nem lehetett elkezdni a normális munkát – nem is tudom, hogy mikor, talán egy vagy két hét múlva?

Amikor már bejártunk, naponta jött a hír, hogy kik mentek el. Nem tudom hányan disszidáltak a GYKI-ból, talán a kutatók 10-15%-a.

Az elsők között távozott Kollonitsch János, az intézet egyik legjobb vegyésze, az újpesti részleg kémiai osztályának vezetője. Kollonitsch az USA-beli Merck céghez került, és ott is sikeres kutató volt.

A Kollonitsch osztály vezetésével Dr. Bodánszky Miklóst bízták meg, aki Kőbányán vezette a Preparatív (kémiai) Osztályt. Bodánszky is kiváló vegyész volt. Az antibiotikum kutatás mellett peptid-kémiával is foglalkozott, és ebben is maradandót alkotott. Bodánszky doktor kettős osztályvezetősége csak két hónapig tartott, mert 1957. január 1.-én ő is elhagyta az országot, ő is az USA-ba került, előbb a Squibb céghez, majd a Clevelandi Egyetemre és ott olyan sikeres lett, hogy az USA peptid-kutatói számára alapított Alan Pierce-díjat elsőként neki ítélték oda 1977-ben.³

Az eltávozott vezető kutatók között volt Dr. Gyermek László is, a farmakológiai osztály vezetője, aki ugyancsak az USA-ba került, és Torrance-ban, a California University-n végzett nagyon eredményes kutatásokat.

Bizonyos, hogy a munkatársak, és különösen a vezető kutatók eltávozása nagy veszteséget jelentett a GYKI-nek. Végezetül megemlítem még egy vezetőnk eltávozását, ami elég különös történet – ahogyan azt akkoriban jó anekdotaként meséltek. Talán '56 kora nyarán történt, hogy a Minisztérium új igazgatóhelyettest nevezett ki egy vegyész-mérnök nő személyében. Nevére már nem emlékszem, de azt tudom, hogy nagyon „vonalas” kádernek tartották, és – így mondták – tartani kell tőle. Nos, ő az elsők között disszidált, de nem is ez volt az igazi szenzáció, hanem az az amerikai képeslap (talán a New Yorki kikötő) amit tőle kaptunk. Ezen ugyanis az állt, hogy abból az alkalomból küldi üdvözlését, hogy végre szabad földre lépett. Szóval jogosan féltünk tőle.

November 4.-e után hamarosan új személyzeti előadót kaptunk, Szűcs Mária, aki – úgy hírllett – egyszerű újpesti munkásnőből lett személyzetis, és persze régi párttag volt. Valamikor 1957 elején firtatta a X. kerületi pártbizottság, hogy hol kik voltak a munkástanácsok tagjai. A GYKI tárgyalásakor természetesen Szűcs Mária is jelen volt, és az elbeszélés szerint a következőket mondta: „Mit akarnak az elvtársak ezektől az emberektől? Amikor november 3.-án önök a WC-ben dekkoltak, ezek az emberek a személyzetisüknek kirúgás helyett munkahelyet adtak, és azt határozták el, hogy azonnal, már a következő munkanapon elkezdik a normális termelőmunkát. Hagyják ezeket békében.” Így is történt.

Budapest, 2006. augusztus 24.

Bajusz Sándor
a GYKI munkatársa
(1955-2005)

1. A Gyógyszerkutató Intézet (GYKI) akkori elnevezése.

2. Wix György mikrobiológiai kutatásaiért 1963-ban Kossuth-díjat kapott. 1965-ben halt meg, egy autóbaleset véltlen áldozata lett.

3. További elismerések: Morley érem (USA, 1978) és Alexander von Hublot-díj (1979, NSZK).

EGYT – 1956

Az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár (a mai EGIS) az ötvenes években a magyar gyógyszeripar egyik meghatározó vállalata volt, nagytudású, kreatív mérnökgárdával, jól képzett szakmunkásokkal. Az ötvenhatos forradalomnak természetesen nagy hatása volt a gyár életére is. A forradalom és szabadságharc eseményeit a közösség túlnyomó része lelkesedéssel fogadta. Sokakról lehetett tudni, hogy magánemberként ott voltak a Műegyetemről indult felvonulók között, mások a rádiónál, ismét mások a Sztálin szobor ledöntésénél. A Keresztúri úton október 24.-én még rendes munka folyt, bár az emberek csoportokban tárgyalták azt, amit tudtak, vagy amiről hallottak. A következő napokban azonban a fővárosban a közlekedés szinte lehetetlenné vált, így az üzembe csak azok juthattak el, akik lakása viszonylag közel volt a Keresztúri úthoz, vagy a külső kerületekből igyekeztek munkába, a HÉV ugyanis akkor még járt. Ők viszont az élet folytonosságát végig biztosítani tudták. A gyár részleges működése egy napra sem szünt meg, víz- és hőenergia állandóan rendelkezésre állt, némi termelés is folyt a meglévő készletekből. Működött az erőmű és a kazánház. Az alapanyaggyártó üzemek közül néhány "félgőzzel" üzemelt (pl. a kloramfenikol-üzem). Az irodákban, laboratóriumokban kevesen dolgoztak. Az Analitikai Laboratóriumban 3-4 fő jelent meg rendszeresen, s ők a legszükségesebb vizsgálatokat elvégezték.

A legfőbb vezetők nem jutottak el a gyárba (Hahn András, az igazgató lemondott; Lendvay főmérnök és a főkönyvelő disszidált), így a teendőket Varga Ernő fődiszpécser irányította. Ő a vállalat területén, szolgálati lakásban lakott, mindent tudott a gyárról és rendkívül rátermett irányító volt. Lelkesítő nagygyűlésen kommentálta az eseményeket és megfogalmazta a teendőket: a vagyontárgyak megőrzését és a betegek ellátását tartotta legfontosabbnak. A gyári kollektíva mindent megtett annak érdekében, hogy az értékek megmaradjanak. Nem is esett semmiben kár.

A gyárban különösen kirívó zavargások nem voltak, mindössze a személyzeti osztály káderlapjait szórták ki az udvarra, majd Sztálin és Lenin képmásával együtt elégették. A pártirodában jártak ugyan emberek, de onnan is csak az említett elvtársak képmásai kerültek a szemébe. Legnagyobb eseménynek számított, amikor az egyik fiatal üzemmérnök egy nagy pisztollyal megjelent az irodaépületben, népnyzó kommunistákat keresve. Mivel a gyárban tartózkodóknak nem volt fegyvere, sikerült lecsillapítani a szabadságharcot. A gyár MDP szervezetének vezetői csak elég lagymatagon szóltak bele a gyár életébe, s az események alatt nem voltak a gyárban, aki mégis bejött, csendben figyelte az eseményeket. A párttitkárt és a szakszervezeti titkárt megkérték, hogy maradjanak otthon. Így is tettek, bántódásuk nem esett.

Már az első napokban eltávolították a bejáratnál lévő vörös csillagot (darabkái máig is sok kolléga őrzi). Helyére fehér alapon egy nagy vörös kereszt került, jelezve, hogy mögötte az egészségügy érdekében folyik tevékenység. Egy ifju mérnök pedig egy, még épülőfélben lévő magas kémény tetejére kitzúzte a forradalom lyukas zászlaját.

A gyárnak komoly raktárkészlete volt, így többé-kevésbé ki tudta elégíteni a kórházak igényét. Ebben nagy szerepet kaptak a telephelyek is (Hőgyes Endre utca - antibiotikumok; Hölgy utca - injekciós készítmények). A szállítás nem volt kockázatmentes, de szerencsére baj nem történt.

Megalakult a munkástanács, amelybe a gyár meghatározó, tisztelet övezte szakemberei kerültek. Eerre 1956 decemberében került sor. Az elnökséget a gyár jelenlevő dolgozói titkos szavazattal választották meg. Az elnök Glatzner Károly, a TMK egyik részleg vezető technikusává lett, elnökhelyettes Varga Ernő, a tagok között volt Simonyi István, Tokár Géza és dr. Zányi Jenő. Berényi Dánielnét a Hőgyes Endre utcai telep delegálta a tanácsba. A gazdasági ügyek felelősét csak nagyon nehezen lehetett visszafogni túlzott intézkedések megtételétől. A többség úgy ítélte meg, hogy a nyugat segítségére nem lehet számítani, s a szovjet túlerővel szemben nincs sok remény. E jőzan álláspontnak köszönhetően nem történtek kirívó események a gyárban. Ennek köszönhetően, amikor a forradalom leverése után visszaállt a "régi rend", csak kevés gyári dolgozót ért retorzió. Varga Ernő a munkástanács egyik alelnökéként tartotta a kapcsolatot a budapesti munkástanáccsal, s bár egyike volt a gyár legképzettebb mérnökeinek, 56-os szerepvállalását, s a forradalom kezdetén tartott gyári nagygyűlésen mondott beszédét a későbbiekben nem tudták megbocsátani. A Kádár korszak alatt évtizedekig nem kerülhetett vezető beosztásba.

Gyógyszerre minden élethelyzetben szükség volt, ezért a termelés mielőbbi megindítását tűzték ki célul. November közepére a gyártás már folyamatossá vált, decemberre pedig a szállítás is megindulhatott. Elsőbbséget kapott az ekkor még a vállalat profiljába tartozó gyermektápszergyártás. Megjegyzendő, hogy ezt az állapotot a másik két nagy gyógyszergyárban csak 1957 elejére tudták elérni.

A forradalom bukása után a gyárat nagy vérveszteség érte. Az igen jólképzett irányító gárda jelentős része (mintegy 20-25 fő) külföldre távozott, ahol nagy részük szép karriert futott be. Megemlíthető pl. Gál György mérnök, akinek neve az ötvenes évek referáló irodalmában sokszor szerepel feltalálóként, Simonyi István és Tokár Géza társaságában. A hatvanas években Gál már a Merck and Co. színeiben szaporította találmányainak számát, viszont Simonyi és Tokár nevét még hosszú éveken át a magyar EGYT szabadalmak címlapján olvashattuk.

Szerencsére - hála a magyar mérnökképzés akkori magas színvonalának - volt, aki az eltávozottaktól átvehette a stafétabotot, a második emberek felnőttek a faladatokhoz. Azokkal együtt, akik kalandvágyból itthon maradtak, biztosítani tudták az ország zökkenőmentes gyógyszerellátását.

Berényi Dánielné (felhasználva Simonyi István, Varga Ernő és Szombathelyi Dezső visszaemlékezését)

1956 a Műszaki Egyetemen

A generáció, amelyik 1955-ben kezdte tanulmányait a BME Vegyész-mérnöki Karán, mostanság a 70. éve felé közelít. Amikor visszaemlékezünk az ötven év előtti eseményekre, már felnőtt önmagunkra emlékezünk. Addigra már megéltünk egyet és más: háborút, újjáépítést, a diktatúra kezdeteit, majd a diktátor halála utáni első lazítást. Bár az egyetemi felvételi politikai szűréssel is járt, a fiatal tehetségek összetétele valamennyire mégis tükrözte a magyar társadalom rétegeit. (A műegyetemi felvételi mégis csak a matematika és fizika eredményei voltak a legfontosabbak, és ezt a Műegyetem akkor még saját maga mérte fel a Ch.Max. és az Aud.Max.szigorú falai között).

1956 tavaszára már összeszokott társaság volt a gólyák csapata. Túl az első vizsgákon és laboratóriumi gyakorlatokon, már mosolyogtunk a „XX. Kongresszus” zegzugos fordulatán és azok tükröződésén a Marxizmus-Leninizmus oktatásában. Előtte ugyanis kötelező tantárgy volt az SzK(b)P története, sőt, még az Erdey Grúz – Schay: Elméleti Fizikai Kémia könyve is azzal indított, hogy ...”A forradalom vezérei, Lenin és Sztálin nemcsak államférfiak, hanem tudósok is, akik világosan látták a tudomány jelentőségét...” (i.m. I.kötet, 9.old, Tankönyvkiadó, Budapest 1955.)

A sokfelől érkező diákság összekovácsolódását 1956 őszére még két tényező fokozta. 1956 áprilisában akkora volt a Duna áradása, hogy teljesen lerombolt néhány falut Mohács környékén, s a károk enyhítésére ifjúsági építőbrigádokat szerveztek. A Vegyészkaron nem volt nehéz egy 30-40 életerős fiúból álló csapatot összehozni májusban két hét munkatáborra. Kopott katonaruhában vidám szívvel dolgoztunk reggeltől estig. Bontottuk az elázott vályogfalakat, mentettük ami menthető: láthatóan hasznos volt a segítségünk. Így aztán - még azon a nyáron, - valamivel könnyebb volt (ugyanolyan kopott katonaruhában) végigcsinálni (végigszenvedni) a hírhedt „jutasi őrmesterek” szadista parancsait. A kötelező katonaság szellemi anti-tréningje ugyan lelkielkesítő volt, de mégiscsak szereztünk valami fogalmat fegyverforgatásból. Ennek pedig a történelem néhány héttel később szerepet szánt.

1956 őszén a kollégiumi folyosók és szobák, de még az órákői szünetek is megteltek egyre nyitabb vitákkal. Annyi belénk sulykolt, óvatos meghunyászkodás és a provokációtól való félelem után egyre üdítőbb pezsgés indult meg a fejekben és a szívekben. Ausztria semlegessé válása, aztán a lengyel liberalizáció, s végül a magyar belpolitikai fejlemények megmozdították a jövő technokraták fiatal fantáziáját.

Felejthetetlen volt az a napsütötte késő-őszi kedd, október 23-a. Az első két (szerves kémia) óra után megállt az élet. Felbolydult méhkas...? Sokkal több annál:

„...Márciusi szél fújja itt most az októberi fákat:

Októberi felhívásból - márciusi szellem árad...”

48-as ifjakként éreztük magunkat. És ami a legfontosabb: nem féltünk. Délután kettőkor már készülődtünk is: ki a Gellért térre, nyolcas sorokban, kart karba öltve, végig a Duna partján a Bem térig, aztán a Parlamentig - és tovább. Megállíthatatlan volt a Forradalom.

Nem volt nehéz a Nemzetőrség megszervezése sem. Szinte hiánytalanul, ugyanazok voltunk együtt a Műegyetem Nemzetőrségében, mint akik a mohácsi építőtáborban. Hogyne mennénk, ha szükség van nyugodt erőre, megbízható fegyveresekre, a rend fenntartása érdekében. Nekünk az akkori Belügyminisztérium, - későbbi Pártközpont, a dunaparti „fehér ház”, ma a képviselők irodaháza – jutott. Megdöbbenve találtunk rá a pincében a diktatúra nyomaira, egyebek közt a kényszerrel, zsarolással vagy önkéntes alapon beszervezett ügynökök kartotékaira, még hozzá tízezerszám. Nem volt idő a megsemmisítésükre (akkor...). Nem bántottunk senkit, és őrzáratainkon sem került sor fegyverhasználatra. Soha nem felejttem el, hogy egy ilyen őrzáron találkoztam gimnáziumi fizikatanárommal, aki szerzetes volt (- neki köszönhetem a műegyetemi fizika felvételin elért sikeremet is -), és aki rettenetesen megrémült akkor: - Édes fiaim, mi lesz magukkal? Láttam, ahogy fohászodott értünk, akkor is, amikor már elváltunk...

Azt hiszem, a fegyveres részvétel (és ennek megtorlásától való félelem) volt az egyik ok, ami sokakat indulásra készítetett néhány hét múlva. Az egyetem nem nyitott kaput egészen februárig, s ezalatt a legjobbakból igen sokan elmentek. Én legjobban Havas Laci barátomat sajnáltam – akiből néhány év múlva egy nagy francia petrokémiai kombinát főmérnöke lett. Rédl Gyuri volt a legtehetségesebb a másik csoportban, ő is elment. Ahogyan később elment Oláh György tanár úr is, akinek jegyzetét (Messmer – Oláh: Műszeres analízis) sokáig őriztem.

Az akkori második évfolyam közel negyede – harmada elment. Ami viszont igen furcsának, sőt érthetetlennek tűnik ma is számomra, az az, hogy milyen gyorsan váltak igen sokan (mások) ugyanebből a lelkes forradalmár nemzetőr csapatból az új Kádár rendszer híveivé. Ők mesélték, hogy milyen mozgósító erő volt az 1957-es május 1-i felvonulásban. S többnyire belőlük lettek aztán 1960-ban a tanársegédek, kulcsemberek, egészen az egyetemi KISZ-titkári posztig.

Mi, akik „kalandvágyból itthon maradtunk”, előbb vagy utóbb mindnyájan, valamennyire megalkudtunk. Nekem még harminckét évig várnom kellett, hogy jeles diplomámmal, majd három doktorátussal, hat nyelvvizsgámmal és nemzetközi

oktatási-kutatási tapasztalataimmal katedrához jussak Alma Materemben, Ahogy Varga Károly barátom is csak évtizedek múlva lehetett egyetemi tanár, majd a TTK Dékánja a Szegedi Egyetemen.

Az bizonyos, hogy a gondolkodás szabadságát a Műegyetemen tanultuk, úgy ötven évvel ezelőtt.

Budapest, 2006 szeptember – október.

Czvikovszky Tibor
a BME nyugalmazott tanszékvezető egyetemi tanára
professor emeritus

1956 az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén

Az 1956. év október előtti hónapjaiban az ELTE-TTK kémiai szakterületének egyik nagylétszámú és magas szakmai színvonaláról ismert tanszéke – a pártonkívüli Bruckner Győző által vezetett Szerves Kémiai Tanszék – személyi összetételének köszönhetően különösen fogékony volt az akkori változást igénylő eszmékre és reformelképzelésekre. Ugyanezt lehet elmondani a B-épületi társbélőről, a Schulek Elemér vezette, ugyancsak nagy létszámú és hírneves Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékről is. Ugyanakkor a Fizikai Kémiai Tanszék és az Általános Kémiai Tanszék gárdája zömében hű pártkatonákból állt. Nem csoda, hogy október 23.-án, délben a hívó szóra örömmel sereglett a központi épület 6-os termébe a Szerves Kémiai Tanszék csaknem egész gárdája, várva Fuchs László matematikus dékán engedélyét arra, hogy csatlakozhasson a Műegyetemről kezdeményezett egyetemi diáktüntetéshez. Az egymást követő hatósági tiltás, majd engedélyezés után, fél háromkor az egymásba karolt tífzós sorok kitörő örömmel vonultak végig a Rákóczi úton, a Körúton és a Margit hídon át a Bem szoborhoz, majd később a parlamenthez. Ezt a lelkes vonulást és tüntetést már sokan leírták és fotózták. Estére már ropogtak a fegyverek.

A tankönyvirásba és oktatási feladataiba merült Bruckner Győző professzor csak felületesen követte a drámai eseményeket. Október 24.-én reggel naív módon el akart indulni az egyetemről távoli budai otthonából, hogy a szokott időben, 8 óraker megartsa előadását, amikor is az otthoniak közölték vele, hogy forradalom van, és nem tanácsos az utcára kimenni. Bruckner professzor jellemző módon reagált milderre: "Ezek a marhák (nevezetesen az akkori vezető kommunista politikusok) képesek sok ártatlan ember életét feláldozni, csak azért, hogy rémuralmuk napjait meghosszabbítsák."

A fiatalabb tanszéki oktatók és kutatók a harc csillapodtával és a kijárási tilalom feloldása után be-be merészkedtek az egyetemre, persze oktatásról és laboratóriumi munkáról hosszú hetekig szó sem lehetett. A forradalom hivatalos legalizálása után részt vettünk a Természettudományi Kar forradalmi bizottságának alakuló ülésén, elnökül választva a rendkívül népszerű Cornides István fizikus docenst. Ő megnyugtató és józan beszédet mondott, a finn példát tartotta követendőnek. Határozottan lecsitította a bosszúra szomjazó radikálisokat, az exponált kommunistákat pedig csak arra szólította fel, hogy lehajtott fejjel álljanak az utolsó sorba és dolgozzanak tovább, egyúttal biztosítva őket arról, hogy bántódásuk nem eshet. A kommunista restauráció mindezért távolról sem volt neki hálás, 1957 kora tavaszán bebörtönözték és kivégzéssel fenyegették. Szabadon bocsátása után karrierjét ketté törték, nem mehetett vissza az egyetemre, ahol meglepő módon még a rendszerváltás után sem rehabilitálták kellőképpen. A kor tanúja viszont kontrasztképpen nem hagyhatja szó nélkül azt, hogy a forradalom idején igen harcias Marx György később Aczél György vacsorapartnere lett, és pályája ugyancsak magasra ívelt. Annak idején szájról-szájra járt egy anekdota, amely a kommunista rendszerhez meglepően lojális Lengyel Béláról, az Általános Kémiai Tanszék vezetőjéről szólt, az 1956-os év rektorhelyetteséről. Mesélik, hogy a forradalom győzelme után besétált a rektori hivatalba, körülnézett, de az ott levők ügyet se vetettek rá. Ezért szivarra gyújtva e szavakkal távozott: "Uraim, úgy látom, rám itt nincs szükség." A Szerves Kémiai Tanszék tagjai nem vettek részt a felkelésben, egyedül a diplomamunkáját végző Kapovits István látott el fegyveres kapuőri szolgálatot a Múzeum körúton. Emiatt később csak nehezen járultak hozzá ahhoz, hogy a Tanszékre kerüljön gyakornoknak.

A forradalom leverése után a Szerves Kémiai Tanszékről nyolcan távoztak Nyugatra, közülük öten a kommunista pártcsoporthoz tagjai. Meglepő, de egyúttal a korszakra jellemző, hogy az egy házban lakó és politikailag egymástól igencsak távol álló két kolléga, a nem titkoltan heves antikommunista Kovács József és a messianisztikus ortodox-kommunista Kandel István feleségeikkel együtt, egy autón hagyták el az országot. Később Kovács József a New York-i St. Johns Egyetemen, Kandel István a Torontói Egyetemen lett professzor. A hithű kommunistának ismert Kandelné Stern Marianna – amúgy egy (általa korábban megtagadott) gazdag bornagykereskedő leánya – a kapitalista környezetbe egészen jól beilleszkedett, amely talán nem is volt olyan szokatlan számára, erre egy 1962-es brüsszeli találkozás világított rá. Könyves Imre, a kellemes "leben und leben lassen" elvet követő revizionista pártbizalmi, egy korábbi stockholmi agyműtétére hivatkozva hagyta el az országot családjával együtt. Két év múlva egy bécsi konferencián már így nyilatkozott az ott megjelent magyaroknak: "mi svédek". Egy új és igen hatékony rákellenes gyógyszer kidolgozása révén Könyves Imre nagy karriert csinált a Leo Gyógyszergyárban, és idősebb korában a Lund-i Egyetemen díszdoktorrá avatták. 1954–56-ban Müller Sándor professzor aspiránsa volt Somló Tibor, egy kommunista káder, őt a Goldberger textil gyárból emelték ki továbbképzésre. Kandidátusi dolgozatának beadása után távozott Nyugatra, és egy svájci gyógyszergyár felkapott vegyésze lett. Az ugyancsak kommunista Marton Miklóst 1951-ben a rendőrségtől helyezték át a Szerves Kémiai Tanszékre. Az adminisztrációt vezető, népszerű és készséges kolléga 1956 után Londonban telepedett le hivatalnokként, és gyakran hazalátogat. Az egyetlen osztályidegen, Wein János adjunktus egy amerikai olaj-nagyvállalatnál helyezkedett el vezető vegyészként. A disszidálás terén Tanszékünkön 5:3 arányban nyertek a kommunisták – pontosabban: a kommunista párt tagjai –, és a pártonkívüliekkel együtt ők is gyarapították új hazájukban a Bruckner-tanszék jó hírét. Így esett meg, hogy 1957-ben a Szerves Kémiai Tanszék munkájának újraélesztését párttagok nélkül kellett elkezdni.

Kucsman Árpád
professor emeritus

Az 1956-os forradalom eseményei a Veszprémi Vegyipari Egyetemen. Kronológia.

Előzmények Veszprémben. A „klerikális” Veszprémben 1949-ben létrehozott „szocialista” egyetemen, melynek hallgatói az első évben naponta katonás rendben, mozgalmi nótákat énekelve vonultak a viadukt alatti Davidikumtól az egyetemig, 1950-ben koncepciók pert szerveztek két „egyéb” származású hallgató ellen. *Dezsényi Györgyöt* – apja kereskedő volt – mondvacsinált ürügyekkel az ország minden felsőoktatási intézményéből kizárták. A kisiparos származású, eredetileg elsőrendű vádlottnak szánt *Érdi Miklós* végül egy megrovással megúszta. Elkezdődött a katonai tárgy, a marxista ideológiai tárgyak és az orosz nyelv oktatása, hallgatók, oktatók eltávolítása származási alapon, majd Sztálin halálát viszonylagos enyhülés követte. Az 1954-ben létrehozott, pártönkívüliek részvételére is számító Hazafias Népfront Budapesten és más városokban, így Veszprémben is értelmiségi tanácskozásokat szervez.

1956 október 15. A városi Hazafias Népfront oktatók részvételével értelmiségi ankétot szervez az egyetem kamaratermében, amelyen a párt politikájával szemben kritikák hangzanak el, pl. a származási diszkriminációkkal, hozzá nem értők politikai alapon való kinevezésével kapcsolatban.

Október 21. Veszprémben is olvassák a szegedi és a budapesti egyetemek felhívását a Szabad Ifjúságban. *Füredi Zoltán* és *Szűcs István* elkezd az egyetemisták új szervezetének, a MEFESZ-nek a szervezését, táviratban közlik a budapestiekkel csatlakozási szándékukat. A Várban lévő kollégiumban úgy döntenek, hogy az alakuló ülés október 23.-án lesz.

Október 22. A szegedi egyetemisták Veszprémbe érkező küldötte *Kádár Attila* ismerteti a szegedi felhívást. Nagygyűlési meghívók készülnek a szegedi, budapesti, miskolci egyetem felhívása alapján összeállított követelésekkel.

Október 23. Miskolcra *Édes Pál* és *Jaszlics Iván*, Sopronból *Nagy László* hallgató érkezik Veszprémbe, kapcsolatba lépnek az itteni diákvezetőkkel. *Dr. Nemezc Ernő* dékánhelyettes megígérteti a szervezőkkel, hogy tartózkodnak a provokációktól. Délután 3-kor nagygyűlés kezdődik a Petőfi Színházban, egyetemi oktatók, veszprémi, miskolci, szegedi, soproni hallgatók, városi fiatalok, meghívottak, a párt és az ÁVH megfigyelői részvételével. A hallgatók megalakítják a MEFESZ-t, vezetőjének *Füredi Zoltánt*, szervező titkárnak *Szűcs Istvánt* választják meg, Követeléseiket 20 pontban foglalják össze. *Dr. Benedek Pál* egyetemi tanár az Egyetemi Tanács szolidaritásáról biztosítja a hallgatókat.

Október 24. A hallgatók röplapokon terjesztik felhívásukat a környező településeken. Az egyetem tantestülete kimondja, hogy az egyetem autonóm. A MEFESZ a Rádióhoz küldött táviratban üdvözli *Nagy Imrét*, elítéli a vérontást, követeli *Gerő Ernő* visszahívását, a statárium eltörlését és – a közönséges bűnözők kivételével – az amnesztiát.

Október 25. Az egyetemisták *Hartner László* vezetésével fegyvert követelnek, budapesti társaikhoz akarnak csatlakozni jogos harcukban. A hallgatókat képviselő, *Szűcs István* és *Kolonics Zoltán* Mosonmagyaróváron, majd Budapesten tárgyal. Este 8-10 ezer fős tüntetés van a városban hallgatók részvételével.

Október 26. Az Egyetemi Tanács és a MEFESZ *Dr. Nemezc Ernő* és *Füredi Zoltán* aláírásával kiáltványt intéz Veszprém városához, amelyben kéri, hogy az üzemek, hivatalok képviselőiket küldjék el az egyetemre, egy Budapestre küldendő delegáció megválasztására. Reggel az egyetem előtt kb. 10 ezer tüntető – köztük sok hallgató és oktató – indul a 48-as emlékműhöz. *Solymár Károly* elszavalja a Talpra magyart. A küldöttgyűlésen egyetemi oktatók és hallgatók jelenlétében elfogadják a megye lakosságának tűzszünetre, amnesztiára, a szovjet csapatok visszarendelésére, és a sztrájkra vonatkozó felhívását, s megválasztják a Megyei Nemzeti Forradalmi Tanácsot.

Október 27. Megalakulnak a munkástanácsok, reggel az egyetemisták tartanak gyűlést, délelőtt van a veszprémi üzemek és intézmények második küldöttgyűlése. Este *Dr. Benedek Pál* vezetésével küldöttség megy a közeli szentkirályszabadjai orosz katonai repülőtérre, megkísérelve, hogy elejét vegyék a szovjet csapatok támadásának.

Október 28. Szovjet tankok jelennek meg Veszprémben, amelyek a tengert és Szuert keresik. Megkezdődik az ÁVH alakulatok lefegyverzése és a pártfunkcionáriusoknál lévő fegyverek összegyűjtése.

Október 29. Toborzás a nemzetőrségbe. – A Veszprém Megyei Nemzeti Forradalmi Tanács küldöttgyűlése a MEFESZ 20 pontos felhívása alapján további, pl. a határon túli magyarokra, a Varsói Szerződés felülvizsgálatára vonatkozó pontokkal egészíti ki a követeléseket. Hallgatók élelmiszert visznek Budapestre. A forradalom első veszprémi áldozatát, a mosonmagyaróvári sortűzben agyonlőtt, s a kórház melletti Alsóvárosi temetőben, a hősi halottak sorában felravatalozott *Szalai István* főiskolai hallgatót a veszprémi egyetemisták nevében *Szűcs István* búcsúztatja.

Október 30. A Munkástanács 10 pontos memorandumot készít a követelések felsorolásával (pl. kilépés a Varsói Szövetségből). A MEFESZ felhívásban követeli a szovjet hadsereg azonnali kivonulását. Az egyetemisták és a városi fiatalok fegyvert követelnek, de a Megyei Nemzeti Forradalmi Tanács ezt nem teljesíti. Az egyetemen megkezd az adását a Szabad Veszprém Rádió *Dobos Dezső* adjunktus irányításával, *Fábián Pál* technikussal, valamint oktatók és hallgatók segítségével magyar, német,

angol és orosz nyelven. Az adó mellett egy rádióhallgató állomás is működik oktatók (pl. *Újhidy Aurél*), hallgatók és néhány középiskolás közreműködésével. Folyik az élelmiszer-gyűjtés és szállítás a fővárosba. Veszprém katonai parancsnokának utasítására megkezdődik a nemzetőrség szervezése, egy egyetemi század is alakul 80 fővel. A MEFESZ a katonaságnak szóló röpiratot jelentet meg.

Október 31. Az egyetemen tartott gyűlésen megszavazzák, hogy 240 fegyvert kapjon a nemzetőrség, köztük 80 egyetemista. A 25 tagú Megyei Nemzeti Forradalmi Tanács új elnöke *dr. Brusznjai Árpád* latin szakos gimnáziumi tanár, a MEFESZ részéről tagja *Szűcs István* és *Sági Ferenc*. A Városi Nemzeti Forradalmi Tanács tagja lett *Szabó János* oktató és *Biró Sándor* hallgató.

November 1. Gráci egyetemisták gyógyszer, élelmiszert hoznak, beszámolnak a gráci szimpátia-tüntetésről. – A Helyőrség Forradalmi Katonai Tanácsa a hallgatók részvételével 32 fős operatív csoportot hoz létre, amely Zircen (*Rozmanith Antal* adjunktus vezetésével), Bakonybélén, Nagyesztergáron és Gyulafiratóton is jár és intézkedik.

November 2. MEFESZ röplap a munka felvételére szólít fel. Megváltoztatnak egyes utcaneveket. Délután püspöki gyászmise a Budapesten elesett hősi halottakért. (A püspököt 1957-ben Hejcére számúzték.)

November 3. Négy egyetemi nemzetőr a szentkirályszabadjai orosz támaszpont felderítésére indul, köztük *Vékony Ferencet* és *Végh Antalt* elfogják. A veszprémi laktanyában *dr. Brusznjai Árpád* és *Szűcs István* szól a katonákhoz.

November 4. Két oldalról támadás Veszprém ellen, a támadók olykor egymást lövik. A harcokban veszprémi fiatalok, egyetemi hallgatók és az akkor itt tanuló és harci tapasztalatokkal rendelkező *koreai diákok* is részt vesznek. Ez utóbbiak többségét 1957-ben hazarendelték. A Vár bejáratánál lévő barikádot *Kocsis Géza* tanársegéd vezetésével jórészt egyetemisták védik. A harcokban négyen megsebesülnek, *Bagi József*, *Pásztor Antal*, *Solymár Károly* (súlyosan) és *Tóth Károly*. Több hallgató, így az operatív szakasz egyik raja is fogságba esik. Összegyűjtik és kihallgatják a Rákóczi téri kollégiumban, a Városháza épületében, a Megyeházán és az egyetemen található diákokat.

November 5-7. A Várban talált hallgatókat a várbörtönbe viszik, a másik gyűjtőhely a Megyeháza pincéje. A szovjet hatóságok és magyar segítők közösen hallgatják ki a foglyokat.

November 8. Teherautón 91 kiválasztott veszprémit, köztük 61 egyetemistát és 3 oktatót (*Balogh Lajos*, *Kocsis Géza*, *Vígh Antal*) Ungvárra deportálnak. A teherautókról kidobott cédulákon értesítik hozzátartozóikat, hogy viszik őket „Szibériába”. A deportálás tényét a Szovjetunió és a Kádár kormány hivatalosan tagadja.

November 8 - december eleje. Az ungvári börtönben adatfelvétel, kopaszra nyírás, fényképezés, két hétig kihallgatások. A diákok a börtönben Poznań és Berlin feliratokat találnak. Rövidesen a veszprémiek közül 59 főt tovább szállítanak Sztrijbe, hogy legyen hely az ország különböző városaiból (pl. Debrecenből) érkező következő szállítmányoknak. – Itthon megindulnak a mentési akciók az elhurcoltak hazahozataláért (*Dr. Benedek Pál*, *Dr. Polinszky Károly*, *Vekerdi József* és mások).

December 6. A budapestihez hasonló nőtüntetés, amelyen *Dobosné Szabó Éva* tanársegéd elszavalja a Nemzeti dalt. Később a résztvevők közül *Dobosné* és kb. 100 társát elbocsátották az állásából.

December 12. A korábban letartóztatott, majd Debrecenben a szovjet hatóságok által „Tanár Úr, maga nem csinált semmit, menjen haza” megjegyzéssel szabadon engedett *dr. Brusznjai Árpád* tanárt ismétletlen letartóztatják. (*Pap János* megyei titkár követelésére halálra ítélték és 1958. jan. 9.-én kivégezték.)

December 17-23. Három csoportban visszaszállítják a deportált veszprémieket a Várbörtönbe, ahonnan kihallgatás után hazatérhetnek. Volt köztük, aki ezt követően elhagyta az országot és tanúskodott az ENSz külön-bizottsága előtt.

Az oktatók közül *Szabó Lászlót* – aki a Marxista Tanszék oktatója volt – internálták, 13-at az egyetemről eltávolítottak, pl. *Balogh Lajost*, *Bereczky Évát*, *Dobos Dezsőt* és *feleségét*, *Újhidy Aurélt*, *Vígh Antalt* (aki nem vállalta, hogy besúgó lesz), néhányat megvertek. A hallgatók közül *Füredi Zoltánt* és *Sasvári Mihályt* internálták, többeket megvertek, hosszabb-rövidebb időre letartóztattak, kizártak minden egyetemről, vagy a veszprémiből. Többüket csak egészségre káros munkahelyre vették fel. Volt köztük, aki csak hat év késéssel, 1963-ban vehette át a diplomáját. *Szijj Ferenc* csak egy dékáni megrovást kapott, de ez is elég volt ahhoz, hogy két évig ne kaphasson mérnöki beosztást. Több nem oktató egyetemi dolgozót is elbocsátottak, (pl. *Hegyi Higgint*, a Szilikátkémia Tanszék lakatosát), ill. fegyelmi büntetésben részesítettek (pl. *Fábián Pált*). Nyugatra távozott 8 oktató és 51 hallgató, köztük két volt deportált és az egyik sebesült.

Dr. Polinszky Károly dékán a Veszprémből eltávolított hallgatók részére esti tagozatot szervezett a budapesti Vegyipari Technikumban, hogy tanulmányaikat folytathassák és befejezhessék.

Rehabilitáció. Az egyetem először egy **semmitmondó** általános szabvány-szöveget tartalmazó sokszorosított „sajnálkozó nyilatkozattal” próbált eleget tenni a **rehabilitáció iránti igénynek**, és sokan, pl. a deportáltak kimaradtak volna. Az ezzel

szembeni tiltakozás hatására a rektor 1990. július 5-én az Egyetemi Tanács tagjai többségének egyetértésével felkérte *dr. de Jonge Jánost*, (majd lemondása után *Pleva Lászlót*), *Meskó Gábort* és *Dr. Paczolay Gyulát* alaposabb vizsgálat lefolytatására. Ennek eredményeként 1991. október 29.-én ünnepélyesen névre szóló, s az elszenvedett jogsértést (letartóztatás, deportálás, verés, kizárás, előléptetés, tudományos fokozat megszerzésének akadályozása, stb.) pontosan megnevező erkölcsi rehabilitációt tanúsító okiratot vehettek át az érintettek.

Budapesti, debreceni, keszthelyi, miskolci, mosonmagyaróvári, soproni és szegedi társaik mellett a veszprémi egyetemisták is beírták nevüket az 1956-os magyar forradalom és szabadságharc fényes lapjaira, s egyúttal létrejött a megbékélés is a veszprémiek és az egyetem között.

Dr. Paczolay Gyula

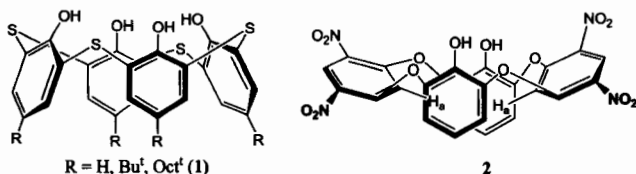
Heterokalixarén vázas receptorok szintézise és komplexkémiai tulajdonságaik vizsgálata

CSOKAI Viktor,* KULIK Balázs és BITTER István

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémiai Technológia Tanszék, Budafoki út 6-8, 1111 Budapest

1. Bevezetés

Az elmúlt két évtized folyamán a szupramolekuláris kémiai kutatások középpontjába az 1,₃-metaciklofánok családjának speciális csoportja, a kalixarének kerültek. A ciklodextrinek és koronaéterek után a szupramolekulák harmadik generációját képviselő, kalixarén gyűjtőnéven ismert makromolekulák ma már egy nagy családot alkotnak, ide sorolják a rezorcinaréneket és heterokalixaréneket (tiakalixarének és oxakalixarének) is. Közös szerkezeti jellegzetességük a 4-8 aromás (fenol) egység, amelyeket metilén, kén (1), oxigén (2) vagy metin hidak kötnék össze különböző gyűrűkavitású makrociklussá (1. ábra). Háromdimenziós térszerkezetük következtében, és a fenolegységek kémiai átalakításai révén napjainkra a specifikus enzim-szubsztrát kölcsönhatásokat modellező szintetikus receptorok előállításának kulcsvegyületeivé váltak.



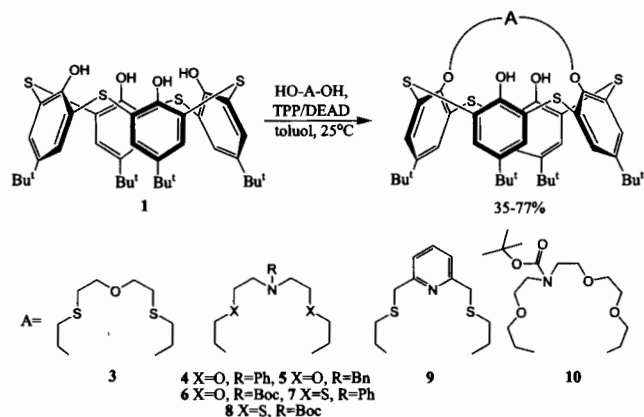
1. Ábra. Heterokalix[4]arének

A kalix[4]arének, majd a tiakalix[4]arének (1) körében szerzett tapasztalataink és eredményeink alapján tudjuk, hogy a három vegyületcsalád szerkezeti hasonlóságából még a fenolegységek kémiai tulajdonságainak hasonlósága is csak részben várható, reakcióik régiószelktivitása és sztereokémiája különböző. Ez a körülmény azonban azzal az előnnyel is jár, hogy így lehetőség nyílik azonos funkciókat tartalmazó, de különböző konformációjú és kavitású receptorok szintézisére és komplexkémiai viselkedésük tanulmányozására.

Utóbbi időben folytatott kutatásaink alapján az a felismerésünk képezi, hogy a tiakalix[4]arénhidroxilcsoportjainak alkilezése alkoholokkal Mitsunobu- reakcióban (trifenilfoszfin/dietil azodikarboxilát) váratlan régió- és sztereoszektivitásokat eredményez.¹⁻³ Emellett ez a módszer alkalmas királis funkciók, valamint olyan alkilancok bevitelére, amelyek reaktív csoportokat is tartalmaznak. A fenolos hidroxil csoportok intra- vagy intermolekuláris gyűrűzárásával kalixkorona éterek (kation receptorok) vagy multikavitásos rendszerek (semleges molekulareceptorok) előállítása is elérhetőnek látszik.⁴ Kutatásaink másik fő iránya az eddig csak néhány származékkal reprezentált oxakalix[4]arének (2) kémiai tulajdonságainak felderítése és felhasználása új típusú makrociklusos receptorok szintézisére.

2. 1,3-Tiakalix[4](aza/tia)koronaéterek előállítása⁵

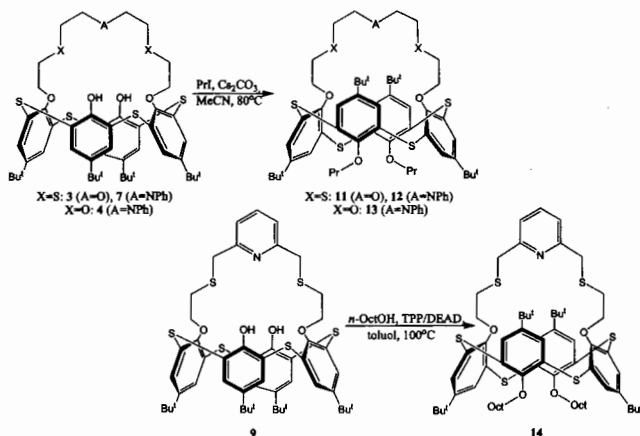
A *p*-*tert*-butil-tiakalix[4]arént (1) szobahőmérsékleten toluolban trifenil-foszfin (TPP) és dietil azodikarboxilát (DEAD) reagens jelenlétében számos heteroatomot tartalmazó diollal reagáltattuk (molarány: 1/glikol/TPP/DEAD = 1:1,5:3:3). Minden esetben monokorona éter származékok (3-10) keletkeztek gyors reakcióban (0,5-1 óra) változó termeléssel (2. ábra).



2. Ábra. Heteroatomokat tartalmazó tiakalix[4]monokoronaéterek előállítása

A 3-5, 7 és 9 monokoronák rendkívül egyszerű ¹H-NMR spektruma (egy OH, két, a tiakalixarén vázhoz tartozó ArH és két Bu^t jel) C_{2v} szimmetriájú kónikus konformációra utal. A 6, 8 és 10 *N*-Boc származékok sokkal bonyolultabb jelsorozata a Boc csoport okozta gátolt rotációra, és 10 esetében az aszimmetrikus azakorona-6 gyűrűre vezethető vissza. Említésre méltó, hogy munkánk előtt e koronaéterek többségének még a kalixarén analogonjai sem voltak ismertek. A fent bemutatott koronavegyületeink egy részét olyan további kémiai átalakításoknak vetettük alá, amelyekből a komplexképzés javulását és/vagy az analitikai detektálás lehetőségeinek bővülését vártuk. Mindenekelőtt 3, 4 és 7 szabad fenolos hidroxil csoportjait alkileztük a molekulák lipofilitásának növelése, egyszersmind az előnyösnek vélt 1,3-alternáló konformáció kialakítása céljából (11-13). A 9 piridin egységet tartalmazó ditiakorona-5 éter hagyományos alkilezése a kívánt 14 ionoforrá azzal a veszéllyel járt, hogy a piridin nitrogénje kvaternereződik. A jól bevált Mitsunobu-reakcióval ebben az esetben is sikerült orvosolni a problémát: nagy oktanol és TPP/DEAD reagens felesleg mellett toluolban 100°C-on sikerült előállítanunk 14 dioktil származékot (3. ábra).

* Főszerző. Tel.: 1-463-5894; fax: 1-463-3648; e-mail: vcsokai@mail.bme.hu.

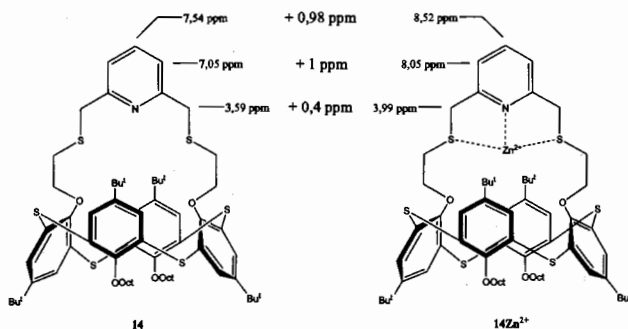


3. Ábra. Tiacalix[4]monokorona éterek alkilezése

2.1. Előzetes komplexkémiai vizsgálatok⁵

Az ionoforok közül a kénatomokat tartalmazó **11** és **14**-től tiofil fémionok (Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , stb.) komplexálását vártuk, amit NMR-rel teszteltünk. A **11** ditiakorona-5 éter spektrumában a kénatomok melletti metilénprotonok jelei ezüstion jelenlétében igen jelentősen eltolódtak ($\Delta\delta = 0,5$ és $0,8$ ppm) a kisebb térerő irányába, ami erős komplexképzésre utal.

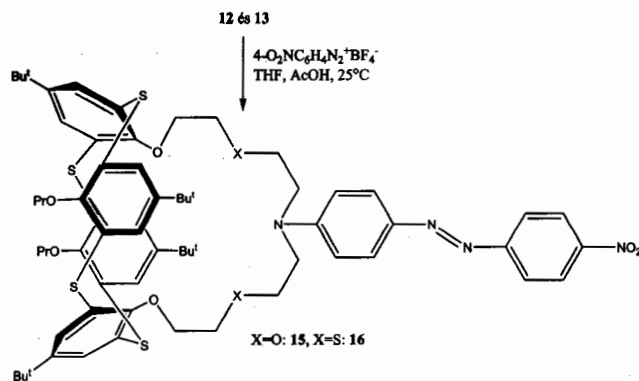
¹H NMR adatok

4. Ábra. Zn^{2+} ionok hatása **14** ¹H kémiai eltolódásaira

A **14** ionofor $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ jelenlétében mért ¹H NMR spektruma CDCl_3 -ban a kémiai eltolódások még látványosabb megváltozását mutatta. A 4. ábrán találhatóak a komplexképzés során mért $\Delta\delta$ értékek.

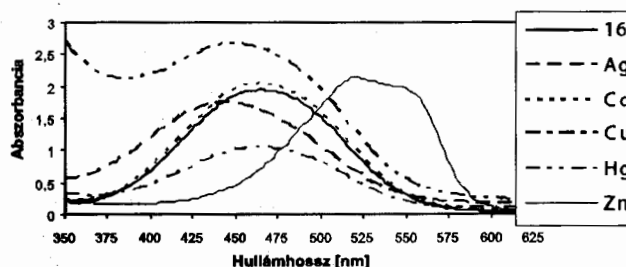
Egyes vegyületeink vonzó lehetőséget kínáltak kromogén funkció kialakítására és ez által a folyamat optikai detektálására. Az irodalomban már leírtak néhány, kromofor csoportot tartalmazó kalix[4]monoazakorona-5 származékot és színképük változását alkálifém ionok hatására.⁶⁻⁹ Ilyen típusú ligandumok előállítására **12** és **13** monokoronák tűntek megfelelőnek. Kutatócsoportunk az optikai szenzorok alapjául szolgáló kromoionoforok szintézise terén nagy tapasztalatokra tett szert: különböző (azo, piridinium és indofenol) indikátor csoportokat építettünk be nyíltláncú és gyűrűs kalix[4]arénekbe.¹⁰⁻¹³ Legegyszerűbbnek látszott mindkét modell fenil egységein a *p*-nitro-fenilazo kromofor csoport kialakítása (5. ábra).

Bár a hasonló, de deterc-butilezett *O,N* kötőhelyű kromo-és fluorogén kalixkoronaéter analogonok esetében azt találták,



5. Ábra. Kromofor csoportok kialakítása tiacalix[4]monokoronaétereken

hogy alkálifém ionokkal szemben szignifikáns optikai választ adnak,⁶⁻⁹ **15** ligandumunk Na^+ , K^+ , Rb^+ és Cs^+ ionok jelenlétében, acetonitrilben felvett látható színképe nem utalt komplexképzésre. Korábbi kísérleteink eredményei alapján nem feltételeztük, hogy ennek egyik oka lehet a Bu' csoportok jelenléte a korona-5 éter gyűrű két oldalán, amelyek nagy térkitöltésük miatt akadályozhatnák az 1,3-alternáló fenilcsoportok párhuzamosozhoz közelítő elhelyezkedését, s ezáltal csökkenthetik a komplex stabilizációja szempontjából lényeges π -kation kölcsönhatás mértékét.^{14,15} A lényeges különbség **15** és az említett kalixkoronaéter között az, hogy a tiacalix[4]arénben – a nagyobb vázkavitás miatt – a koronaéter gyűrű pillér oxigén atomjainak a távolsága nagyobb, mint a kalix[4]arén analogonban. Ettől **15** még jobban kifeszített, kevésbé flexibilis gyűrűje valószínűleg szintén képes fémionok megkötésére, de megtartására már nem. A fémionok inkább a két párhuzamos aromás gyűrű közé csúszva π -kation kölcsönhatással stabilizálódnak, s mivel így távol kerülnek a nitrogénatomtól, a donor-akceptor típusú kromofor nem ad optikai választ. A **16** *O,S,N*-ligandumtól azt vártuk, hogy az alkáli-kationokkal szemben inkább a lágy, átmeneti fémionokat preferálja, mint a tiakoronaéterek általában. A komplexképzést acetonos oldatban nagy feleslegű Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} és Hg^{2+} sók jelenlétében spektrofotometriával vizsgáltuk. A látható színkép kadmium(II)ionok hatására nem változott, réz(II)ionok jelenlétében az abszorbancia jelentősen csökkent. Viszont az ezüst(I)- és higany(II)ionok hatására 20, illetve 16 nm-es hipszokrom eltolódás lépett fel. A cinkionok már szabad szemmel is látható színváltozást idéztek elő, amit érdekes módon, ellenkező irányú, 56 nm-es batokrom eltolódás okoz. Ennek, valamint a spektrum torzulásának magyarázata alaposabb spektroszkópiai vizsgálatokat igényel (6. ábra).

6. Ábra. A **16** kromoionofor látható színképének változása átmenetifém ionok jelenlétében ($[L] = 5 \times 10^{-5}$ M)

Mivel az előzetes kvalitatív kísérletek bizonyították az *O,S,N* korona-5 éter ionoforok komplexáló képességét, PVC

membrán elektródot készült a leglipofilabb **14** ligandumból és meghatározták a potenciometriás ionszelektivitását. Az NMR mérésekkel szemben, a **14** alapú elektród nem Zn^{2+} , hanem Cu^{2+} szelektivitást mutatott (1. táblázat).

1. Táblázat. Az **14** ionofor potenciometriás szelektivitási adatai ($\log K_{M^{n+}/Cu^{2+}}$) PVC membrán elektródban

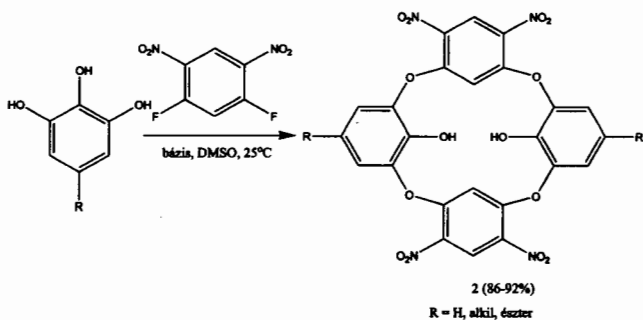
Na^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
-3,44	-2,59	-4,01	-3,23	-3,01	-1,42	-0,17

* Lágyító: o-NPOE, lipofil anionos additív: kálium-tetrakis(p-klórifenil)-borát (70 mol%), $[M^{n+}] = 10^{-1}-10^{-4}$ M ($n = 1, 2$), pH=5.0

Az ionszelektivitásban tapasztalt eltérés meglepőnek tűnhet, de nem ritka, hiszen az elektrokémiai méréseket nem szerves oldószerben, hanem vizes közegben végzik. A PVC membrán készítésekor használt lágyító (jelen esetben o-nitrofenil-oktiléter, o-NPOE) kémiai karaktere, polaritása is gyakran jelentősen befolyásolja a membránban kialakuló komplexkémiai egyensúlyokat és a szelektivitást. Az adatok jól mutatják ugyan a kiváló Cu^{2+} szelektivitást egy sor mono- és divalens kationnal szemben (az ólom kivételével), de nem bizonyítják az elektród gyakorlati célú hasznosíthatóságát. Ez további, széleskörű elektroanalitikai vizsgálatokat igényel, amelyek folyamatban vannak.

3. Oxakalix[4]koronaéterek szintézise¹⁶

Habár számos, oxigén pillératomot tartalmazó makrociklus előállításáról számoltak be az elmúlt évtizedekben, de ezek, minthogy nem tartalmaznak fenolos hidroxilcsoportokat, nem tekinthetők valódi kalixaréneknek.¹⁷⁻²²

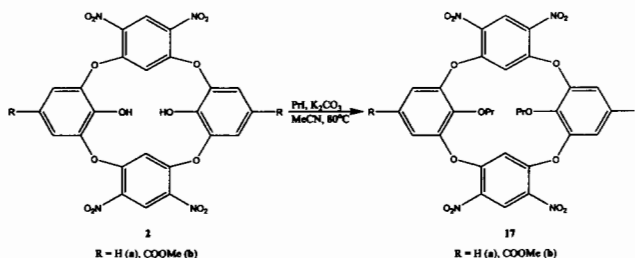


7. Ábra. Oxakalix[4]arének szintézise

Bár a szigorú értelemben vett oxakalix[4]arének előállítását eddig még nem írták le, Katz és mts. nemrégiben egy egyszerű és gyors megoldással szolgáltak oxakalix[4]arén-diolok előállítására pirogallol származékot báziskatalizált S_NAr reakciójával (7. ábra).²³ Bázisként K_2CO_3 , vagy Cs_2CO_3 -ot választva a ciklizáció szelektíven a tetramer irányába tolódik el, és igen rövid idő alatt szolgáltatja a kívánt terméket. Ez a hatékony és variabilis módszer készített bennünket a reakció reprodukciójára, majd a fenolos OH csoportok alkilezési reakcióinak tanulmányozására.

Követve az eredeti leírást pirogallolból, illetve metil-galláttól kiindulva vízmentes K_2CO_3 jelenlétében, de DMSO helyett acetone oldószerben jó termeléssel sikerült előállítanunk **2a** ($R = H$) és **2b** ($R = COOMe$) tetramereket. E származékokat használtuk fel a molekulacsalád O-alkilezési reakcióinak vizsgálatára. Először a p-terc-butil-tiakalix[4]arén esetében szelektív disztális dialkilezési lehetőséget nyújtó Mitsunobu reakciót próbáltuk ki alkoholokkal trifenilfoszfin és dietil

azodikarboxilát reagensek jelenlétében.²⁴ Sajnos nem tapasztaltunk terméképződést, melynek oka lehet az oxakalixarén gyűrűn lévő fenolos OH-k a tiakalixarén disztális hidroxilcsoportjaihoz képest kisebb savassága.²⁵ Ezzel szemben a klasszikus, bázis jelenlétében végzett alkilezési reakciókban, bár kis termeléssel (20-40%), de sikerült előállítani **17a,b** dipropil származékokat (8. ábra).



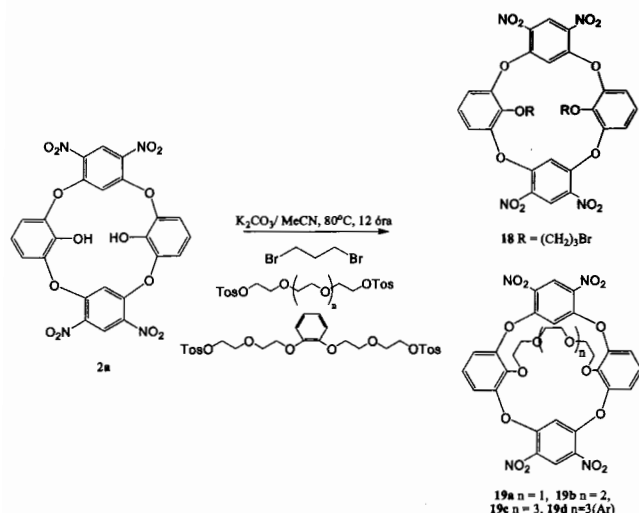
8. Ábra. Oxakalix[4]arének O-alkilezése

A reakció során nagy mennyiségű, szerves oldószerben oldhatatlan polimer melléktermék jelent meg, mely 2 aktivált étergyűrűjének könnyű felnyílásával magyarázható. Ezt támasztja alá az a megfigyelésünk is, hogyha **2a** előállítását nem szobahőmérsékleten, hanem az acetone forráspontján végezzük, a termelés jelentősen romlik és az előzőekben leírt melléktermék keletkezik. Ugyanakkor a dipropil **17a** gyűrűfelyitása már nem következik be, tehát a gyűrűfelyitás csak **2a,b** diolokra jellemző. A termelés növelésének céljából **2a** előállítását és az azt követő propilezési reakciót acetoneitrilben egyedényes módszerrel végezve **17a** 70%-os termeléssel állítható elő.

Katz és munkatársai meghatározták **2a** térszerkezetét röntgen diffrakciós módszerrel, és azt találták, hogy torzult 1,3-alternáló konformációjú, ahol a nitroaromás gyűrűk kilapulnak (a két aromás gyűrű közötti szög $124,9^\circ$).²³ Az 1H NMR spektrumokból kiderült, hogy a két, elektronban gazdag nukleofil gyűrű mágneses terének árnyékoló hatása jelentősen csökkenti az elektrofil gyűrűk fenoléteres kötése közötti aromás protonok (H_a , 1. ábra) kémiai eltolódását (δ 5,66).²³ Ez 1-1,5 ppm-mel kisebb, mint a nitro csoportokkal megszívott, ariléterekben mért értékek. Ez a megfigyelés fontos, hiszen így a konformáció, bár csak közelítőleg, az 1H NMR spektrumból is valószínűsíthető. Az általunk előállított diéterek H_a protonjainak kémiai eltolódásai (**17a** δ 5,79 és **17b** δ 5,80) egyértelműen a megadott tartományba esnek, tehát az O-alkilezés során nem változik a molekulák kilapult 1,3-alt. konformációja.

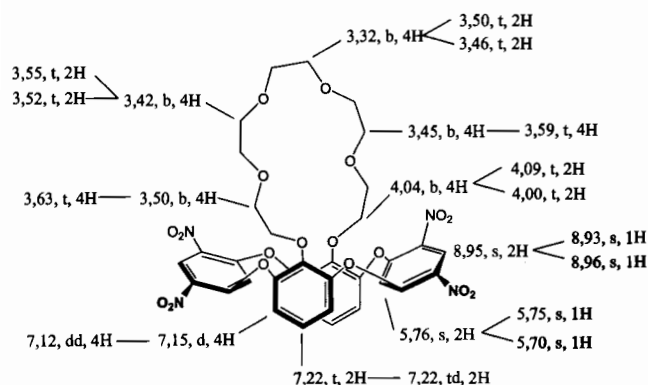
Az alkilezési paraméterek, és az előállított diéterek konformációjának meghatározása után különböző lánc hosszúságú bifunkciós alkilezőszerekkel is végeztünk kísérleteket. Míg az 1,3-dibrompropán **18** dialkilezett, de nem gyűrűzárt terméket eredményezett (40%), addig oligoetilén glikol ditionilátokkal közepes termeléssel (20-60%) **19a-d** funkcionális oxakalix[4]koronaéterek első képviselőit nyertük (9. ábra).

Ezek a reakciók szintén nagy mennyiségű polimerizálódott melléktermék képződésével jártak. Jobb termelés érhető el, ha a dipropilezett **17a**-hoz hasonlóan, a koronaétereket is egyedényes eljárással készítjük. A **19a-d** koronák H_a proton jelei rendre az alapmolekulákhoz hasonló kilapult szerkezetre utalnak, ezek szerint azt az áthidalás nem változtatja meg.



9. Ábra. Oxacalix[4]korona éterek szintézise

Korábbi munkáink során számos kalix-és tiakalix[4]koronaéter ionofort állítottunk elő, és vizsgáltuk komplexkémiailag tulajdonságaikat kétfázisú pikrát-extraktív kísérletekkel. A legjobb tulajdonságokkal mindig az 1,3-alternáló konformációjú származékok rendelkeztek, ahol a koronaéter gyűrűben lévő fémiont az ellenkező irányú, párhuzamos aromás gyűrűk π -kation kölcsönhatása is stabilizálja.²⁶ Ugyanilyen körülmények között 19a-d koronaéterek kloroform-víz rendszerben nem extraháltak alkálifém-pikrátokat. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy 19 oxacalix[4]arének koronaéter része nem képes eléggé stabilizálni a kationokat a szomszédos aromás gyűrűk közreműködése nélkül, minthogy ezek kilapultak és a nitrocsoportok miatt elektronszegények. Mint a koronaéterek általában, a kalix[4]koronák is képesek primer- és szekunder ammónium sók megkötésére ion-dipól kölcsönhatásokkal és az éteres oxigénnel kialakuló H-hidak segítségével.²⁷ Ezért vizsgáltuk 9c oxacalix[4]korona-6 éter komplexképző képességét benzilammónium perkloráttal. A komponensek 1:1 arányú elegyének $CDCl_3/CD_3OD=4:1$ oldószerben felvett ¹H-NMR spektrumában 19c protonjainak kémiai eltolódásai lényeges változást nem mutattak, de a koronaéterben lévő metilén protonok burkológörbéi jól asszignálható triplettekké alakultak, ami a komplexálás hatására bekövetkező gyűrűmerevedésnek tudható be.

10. Ábra. A 19c ¹H NMR jelei tiszta állapotban (halvány szürke) és benzilammónium perklorát jelenlétében (szürke)

Ugyanakkor, a vendégmolekula benzilcsoportjának és az oxacalixarén váz nitrofenil csoportjának aromás protonjelei felhasadtak, s bár nem mutattak jelentősebb kémiai eltolódás változást, ez közöttük gyenge aromás π - π kölcsönhatásra utal (10. ábra)

E felismerés alapján 19c és 19d, illetve nagyobb koronaéter gyűrűket tartalmazó analogonjai talán alkalmasak lehetnek [2]rotaxánok előállítására. Ezek az érdekes szupramolekulák általában koronaéterek (wheel) és különböző dibenzilammónium sók (axle) komplexei, és ha a tengely két vége nagy térkitöltésű csoportokat tartalmaz, nem tud kicsúszni a koronaéter 'kerékéből'.²⁸

Köszönetnyilvánítás

Csokai Viktor köszöni a Magyar Zoltán Felsőoktatási Közalapítvány posztdoktori ösztöndíját. A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak a kutatás anyagi támogatásáért (OTKA T 046055 és T 28476).

Hivatkozások

- Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, 1-28.
- Hughes, D.L. *Org. React.* **1992**, *42*, 335-656.
- Bitter, I.; Csokai, V. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2261.
- Csokai, V.; Grün, A.; Bitter, I. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4681.
- Csokai, V.; Bitter, I. *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 611.
- Kim, J. S.; Shon, O. J.; Ko, J. W.; Cho, M. H.; Yu, I. Y.; Vicens, J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2385.
- Kim, J. S.; Shon, O. J.; Lee, J. K.; Lee, S. H.; Kim, J. Y.; Park, K.-M.; Lee, S. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1372.
- Kim, J. S.; Shon, O. J.; Rim, J. A.; Kim, S. K.; Yoon, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2348.
- Kim, J. S.; Shon, O. J.; Yang, S. H.; J. Y. Kim.; Kim, M. J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6514.
- Tóth, K.; Lan, B. T. T.; Jeney, J.; Horváth, M.; Bitter, I.; Grün, A.; Ágai, B.; Töke, L. *Talanta* **1994**, *41*, 1041.
- Bitter, I.; Grün, A.; Tóth, G.; Szöllösy, Á.; Horváth, Gy.; Ágai, B.; Töke, L. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 639.
- Bitter, I.; Grün, A.; Töke, L.; Tóth, G.; Balázs, B.; Mohammed-Ziegler, I.; Grofcsik, A.; Kubinyi, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16867.
- Grün, A.; Kőszegi, É.; Balázs, B.; Tóth, G.; Bitter, I. *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 239.
- Grün, A.; Csokai, V.; Bitter, I. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4153.
- Csokai, V.; Grün, A.; Bitter, I. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7627.
- Csokai, V.; Kulik, B.; Bitter, I. *Supramol. Chem.* **2006**, *18*, 111.
- Sommer, N.; Staab, H. A. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *25*, 2837.
- Lehmann, F. P. A. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 727.
- Gilbert, E. E. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 899.
- Bottino, F.; Foti, S.; Papalardo, S. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2567.
- Chambers, R. D.; Hoskin, P. R.; Kenwright, A. R.; Khalil, A.; Richmond, P.; Sandford, G.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2137.
- Chambers, R. D.; Hoskin, P. R.; A. R.; Khalil, A.; Richmond, P.; Sandford, G.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K. *J. Fluorine Chem.* **2002**, *116*, 19.

23. Katz, J. L.; Feldman, M. B.; Conry, R. R. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 91.
24. Bitter, I.; Csokai, V. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2261.
25. Matsumiya, H.; Terazono, Y.; Iki, N.; Miyano, S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1166.
26. Csokai, V.; Grün, A.; Parlagh, Gy.; Bitter, I. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7627.
27. Casnati, A.; Ungaro, R.; Asfari, Z.; Vicens, J. In *Calixarenes 2001*; Asfari, M., Boehmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J., Eds.; Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands, **2001**; pp 365.
28. Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. In *Molecular Catenants, Rotaxanes and Knots*; Sauvage, J.-P.; Dietrich-Bucherer, C., Eds.; VCH-Wiley: Weinheim, **1999**; pp. 143.

Synthesis and complexation of heterocalixarene based receptors

The Mitsunobu cyclisation of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene with oligoethylene glycols has been expanded to a series of aza- and thia analogues, and a number of novel 1,3-thiacalix[4]aza- and thiacycrowns were synthesized. The method provides a new, rapid and easy method to access to crowned thiacalixarenes, which otherwise have not been available. Part of the macrocycles was further transformed to ionophores (with or without chromogenic function) and preliminary binding studies were carried out to estimate the ion-sensing properties by ¹H NMR, UV/Vis spectroscopic and potentiometric methods.

As expected, all monocrowns exist in cone conformation as described previously for the analogues. Several thiacalix[4]crowns prepared in this work were subjected to O-alkylation to obtain ionophores in 1,3-alt conformation and to improve the lipophilicities. Both features were thought to be advantageous for a potential analytical application. Thus, ligand **3**, **4** and **7** were propylated under basic conditions to afford 1,3-alt *11-13*. The alkylation of **9** was carried out with *n*-octanol under the Mitsunobu protocol to avoid the quaternisation of the pyridine moiety. The O₃S₂ and O₂S₂N macrocyclic ligands were expected to bind soft cations, such as Ag⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, etc. Therefore, the cation binding properties of ionophores **11** and **14** were investigated by ¹H NMR in CDCl₃. In MeCN solution the visible spectrum of our analogous **15** scarcely changed upon addition of alkali salts. In contrast, the O₂S₂N-ligand **16** containing soft sulfur atoms in the vicinity of the signalling group responded to several transition metal cations in acetone solution. Since the preliminary qualitative experiments

revealed the distinct binding properties of the O₂S₂N crown-5 ionophores, a PVC membrane electrode was fabricated from the most lipophilic ligand **14** and the ion-selectivities were determined by potentiometric transduction.

We have investigated for the first time the O-alkylation of oxacalix[4]arenes **2** with mono- and bifunctional reagents under classical base-promoted conditions. Dialkylation but not ring closure was achieved with 1,3-dibromopropane affording bis(3-bromopropyl)ether **18**. Olygoethylene glycol ditosylates however, effected cyclization in generally low to moderate yields (20-60%) resulting in the first representatives of functionalized oxacalix[4]crown ethers **19a-d**. These derivatives were established by ¹H NMR that they retained the distorted 1,3-alt conformation characteristic of oxacalixarene diols. Biphase picrate extraction experiments demonstrated that oxacalix[4]crowns did not extract alkali cations due to the lack of contribution of the flattened and strongly electron-deficient nitroaromatic rings to binding. Therefore, we tested the complexation ability of oxacalix[4]crown-6 **19c** towards benzylammonium perchlorate by mixing the components in CDCl₃/CD₃OD = 4:1 solvent and found that the crown ether methylene protons in **19c** became sharp and well-resolved triplets indicative of a more organized and rigid crown ether ring due to complexation. At the same time, the skeletal aromatic protons were splitted but exhibited only insignificant shifts indicating, as expected, the lack of π-π contact between the host and the guest phenyl groups. Preliminary observations revealed that these molecules may be utilized as wheels in construction of [2]rotaxanes.

Szteroid-hibridek: új, hatásos vegyületek természetes minták alapján

WÖLFLING János

Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Dóm tér 8, 6720 Szeged, Magyarország

1. Bevezetés

A szteránvázas vegyületek közismerten nagy változatoságban fordulnak elő az élő természetben; így a különböző állati és növényi szervezetekben fontos biológiai funkciókat látnak el. A népi gyógyászat is régóta alkalmaz szteroidokat (pl. a szívreható glikozidokat évezredek óta). A gyógyszerkémiai terület nagy fellendülését okozta a természetes származékok múlt században sikeresen megoldott szerkezetfelderítése és a szintetikus származékok (pl. a fogamzásgátlók) előállításuk, illetve humán célú alkalmazásuk széleskörű elterjedése.

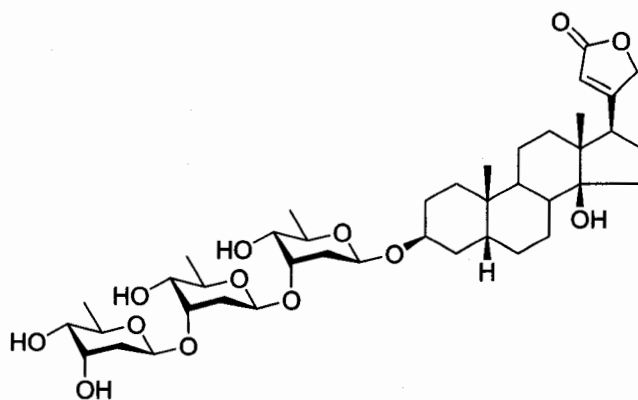
A modern gyógyszerkutatás eszköztárában található, gyakran alkalmazott és szinte kimeríthetetlen lehetőségeket nyújtó módszer a különböző természetes vegyületek, vagy természetes eredetű és szintetikus vegyületek kombinálásával létrehozott, új hibridek szintézise. Ilyen módon lehetőség nyílik új vezérvegyületek létrehozására, miután a hibridek a kiindulási származékokhoz képest gyakran jelentős mértékben megváltozott, új tulajdonságokat mutatnak. Mehta és Singh¹, valamint Tietze és munkatársai² a fontosabb természetes vegyületek köréből ismertettek számos példát ezen elv alkalmazására. Miután a szteroidok képesek áthatolni a sejtmembránon és specifikusan megkötődni a megfelelő receptorokon, értékes összetevői lehetnek a különböző hibrideknek. Bebizonyosodott, hogy különböző citosztatikus vegyületek hatása ösztromon-hormon-receptív daganatok gyógyítása során jelentős mértékben növelhető, amennyiben ösztromonhoz kapcsolják a molekuláikat³. A szteroid és a másik vegyület molekulája (amely akár egy újabb szteroid, vagy egynél több másik molekula is lehet) változatos módon, de mindenképpen kovalens kötéssel kapcsolódik össze. A két molekulának lehetnek közös részei, gyűrűik kondenzálódhatnak, vagy történhet a kapcsolódás oly módon is, hogy egyik a másik szubsztituensének tekinthető, esetleg „linkerrel” összekötve. Az így előálló, „szubsztituált” származékokat szokás „konjugátumoknak” is nevezni. A szteroid-konjugátumok sokrétű farmakológiai alkalmazási lehetőségeit ismertetik Salunke és munkatársai⁴.

Jelen összeállításban – néhány természetes származék említését követően – a közelmúltban közzétett, új szteroid hibridvegyületek szerkezete áll. Megemlítésre kerül előfordulásuk, farmakológiai hatásuk (amennyiben ismert), esetleges hasznosítási lehetőségük is. A tárgyalás a szteroidok alapváz szerinti csoportosítását követi, a váz növekvő szénatomszáma szerinti sorrendben.

2. Természetes szteroid-hibridek

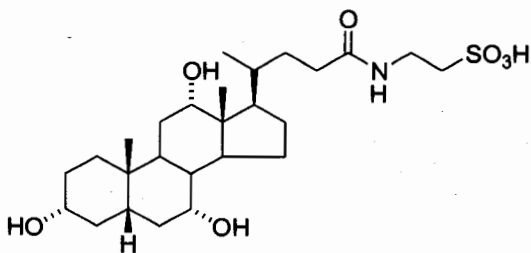
A szívreható glikozidokban a hármass helyzetű szénatom oxigénje oligoszacharidokhoz kapcsolódik. A szénhidrát

rész glükózt, vagy ritkábban előforduló monoszacharid egységeket (D-cimaróz, D-digitoxóz) tartalmazhat. A vegyületcsoport jellegzetes képviselője a digitoxin, amelyben a kardenolid-vázú szteroid egy digitoxózokból álló triszacharid-egységgel képez glikozidot. A vegyület a gyűszűvirágfélékben (*Digitalis purpurea*, *D. lanata*) fordul elő (1. ábra).



1. Ábra. Digitoxin

Az emberi és állati szervezetek által termelt epesavak az epében nem szabad állapotban, hanem glicinnel vagy taurinnal képzett savamidjaik (ú.n. páros epesavak) nátriumsói formájában fordulnak elő (2. ábra).

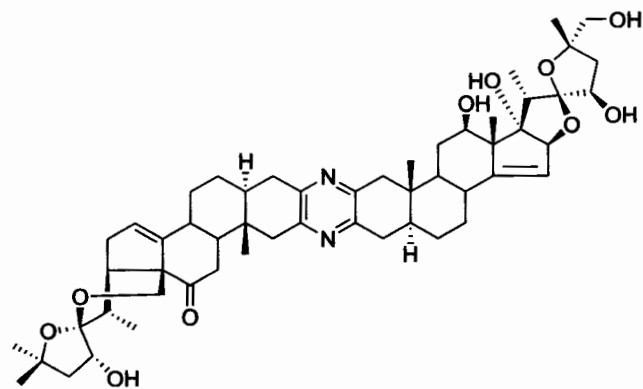


2. Ábra. A kólsav és a taurin által képzett „páros epesav”

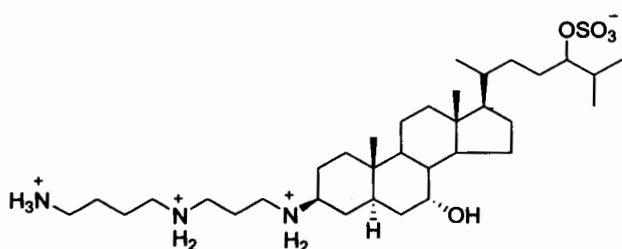
A cefalosztatinok egy pirazin egységet tartalmaznak, melyhez a heterociklus két oldalán egymástól kismértékben eltérő szerkezetű spirociklusos szteroid egységek kondenzálódnak. Különlegesen erős citosztatikus hatással rendelkeznek, sőt ez a hatás különbözik a monomerekétől. Leghatékonyabb képviselőjük a cefalosztatin 1, melyet egy tengeri féregből (*Cephalodiscus gilchristi*) izoláltak⁵ (3. ábra).

A szqualamin egy szteroid-spermidin hibrid, melyet a tuskés cápa (*Squalus acanthias*) gyomorszővetéből izoláltak.⁶ A vízóldékony vegyület egy természetes antibiotikum, amely hatásosnak bizonyult mind Gram(-), mind Gram(+)

baktériumok, mind pedig gombák és állati egysejtűek (protozoák) ellen is (4. ábra).



3. Ábra. Cefalosztatin 1



4. Ábra. Szqualamin

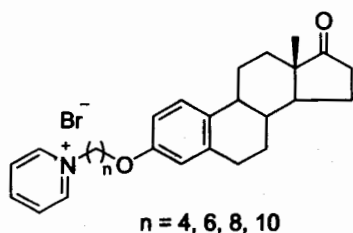
3. Szintetikus szteroid hibridek

3.1. Ösztránvázis hibridek

Erre a vegyületcsoportra az előállított származékok nagy száma és változatossága jellemző. Bemutatásuk sorrendjét az szabja meg, hogy az ösztránvázis szteroid melyik gyűrűje vesz részt a hibridmolekula kialakításában.

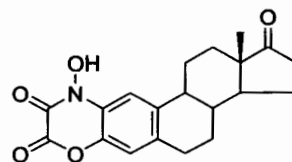
3.1.1. A-gyűrűs származékok

Az ösztron 3-as helyzetű hidroxilcsoportja számos átalakítási lehetőséget kínál. Schönecker és munkatársai ω -piridiniumalkil-éterek szintetizálták, amelyek jelentős antibakteriális és antiproliferatív hatást mutattak (5. ábra).⁷



5. Ábra. Ösztron-(ω -piridiniumalkil)-éterek

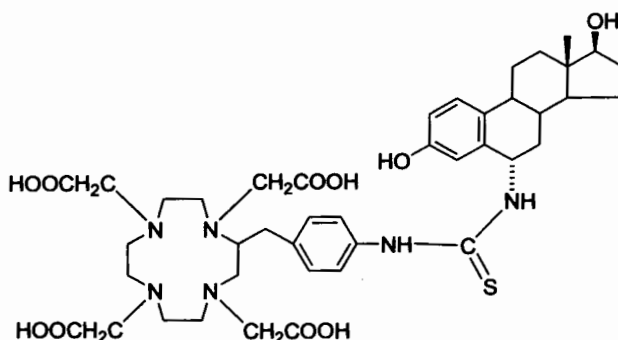
Szintén a Schönecker-kutatócsoportban állítottak elő új típusú gyűrűs hidroxámsavakat, amelyek az egyes növényi aglikonokban is előforduló benzoxazinok és az ösztron kombinációját jelentik (6. ábra).⁸



6. Ábra. Ösztron-[4-hidroxi-2H-1,4-benzoxazin-2,3(4H)-dion]-hibrid

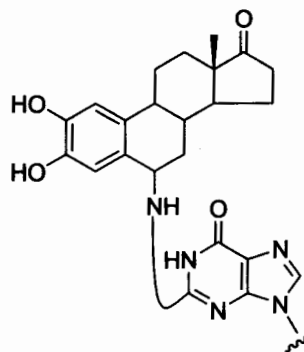
3.1.3. B-gyűrűs származékok

Az ösztronszármazékok 6-os szénatomja – miután kitüntetett, benzil-helyzetű – viszonylag könnyen szubsztituálható. Ezt a lehetőséget aknázták ki a kutatók a következő két bemutatott példa esetében. Az 1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,4,7,10-tetraecetsav (DOTA) lantanidakkal stabil komplexek kialakítására képes. Banerjee és munkatársai ezen makrociklus származékát kapcsolták tiokarbamid egységen keresztül az ösztradiol 6-os szénatomjához, α -térállásban. Létrehozták a hibrid ¹⁷⁷Lu-mal képzett komplexét, amely radioterápiás vegyületként nyerhet alkalmazást (7. ábra).⁹



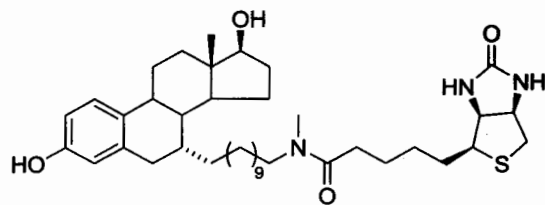
7. Ábra. Komplexképzésre alkalmas ösztradiol-módosított DOTA-hibrid

Shibutani és munkatársai majomvese-sejtek DNS-éhez kapcsoltak különböző ösztronszármazékokat.¹⁰ A módosított DNS-ben a szteroid a 6-os helyzetű aminocsoportjával egy szintetikus dezoxinukleotidon keresztül kötődik a makromolekulához. Kimutatták, hogy az így létrehozott hibridek erősen mutagén tulajdonságúak (8. ábra).



8. Ábra. Ösztradiolon-DNS-hibrid

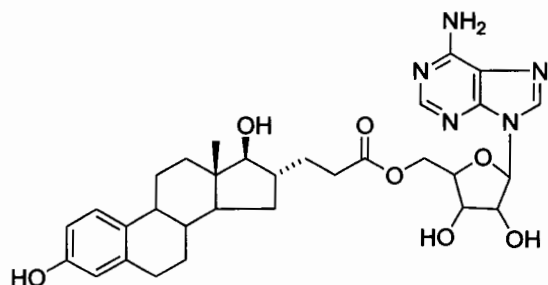
Szintén a B-gyűrűhöz, de a 7-es szénatomnál kapcsoltak biotint egy hosszú, savamidkötéseket is tartalmazó linkerrel keresztül Peterson és munkatársai. Megállapították, hogy a szteroid nagy mértékben aktiválja a génextpressziót az élesztősejtekben (9. ábra).¹¹



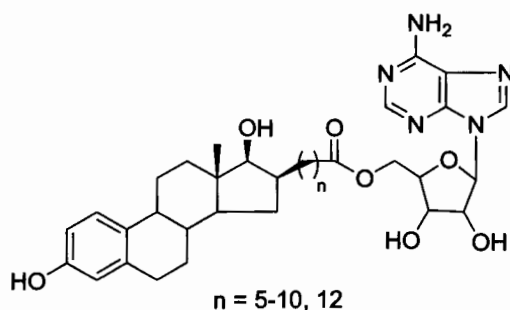
9. Ábra. Ösztradiol-biotin-hibrid

3.1.3. D-gyűrűs származékok

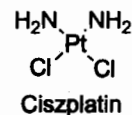
Nemcsak a DNS, hanem annak építőkövei felhasználásával is szintetizáltak szteroid-hibrideket. Az ösztradiol 16-os szénatomjához α -térállásban különböző hosszúságú láncon keresztül kapcsolattak adenozint Poirier és munkatársai.¹² Az így nyert konjugátumok kölcsönhatásba léphetnek a 17 β -hidroxiszteroid-dehidrogenáz enzim kötőhelyeivel (10. ábra). Ez az enzim katalizálja az ösztradiol-ösztron átalakulást az élő szervezetben.

10. Ábra. Ösztradiol-adenozin-hibrid (16 α -szubsztituált)

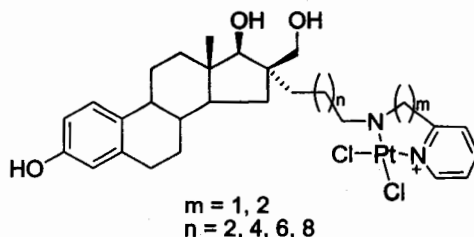
3.1.4.2. Ugyanezen kutatócsoportban előállították a fenti vegyület 16 β -sorbeli, nagyobb szénatomszámú homológjait is.¹³ Azt találták, hogy a sorozaton belül a nyolc metilencsoportot tartalmazó képviselő a leghatékonyabb inhibitora a 17 β -HSD-1 enzimnek (11. ábra).

11. Ábra. Ösztradiol-adenozin-hibridek (16 β -szubsztituált)

Egyes platina-alapú szerek rákellenes hatása jól ismert. Az ilyen származékok jellegzetes képviselője a ciszplatin, melyet mintegy 40 évvel ezelőtt fedeztek fel és ma is alkalmaznak tüdő-, petefészek-, here- és más ráktípusok kezelésére. A vegyület a DNS-molekulák guanin bázisainak N7-es helyzetéhez kötődik. Gagnon és munkatársai ösztron-platina(II)-hibrid vegyületeket állítottak elő, melyek hatékonyan mutatkoztak petefészek- és méhnyakrák ellen. Az ösztradiolhoz kapcsolódó linker azt a célt szolgálja, hogy a platínát kötő piridil-rész könnyebben hozzáférjen a DNS-hez (12. ábra).¹⁴

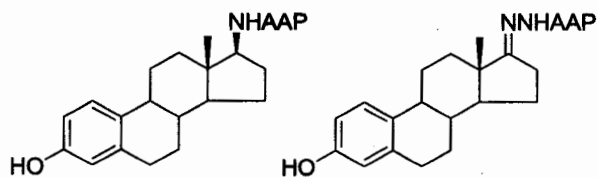


Ciszplatin



12. Ábra. A ciszplatin és az ösztradiol-hibrid platina(II) komplexei

A 17-amino- és a 17-hidrazino-ösztronszármazékok számos aminosavval képzett hibridjeit állították elő enzimkatalitikus úton Yan és munkatársai.¹⁵ Megállapították, hogy a hibridek kötődésének mértéke az ösztrogén receptorokhoz függ a beépített aminosav minőségétől (13. ábra).

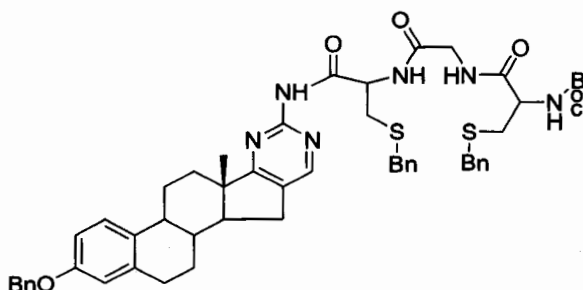


P = Z, Boc, Fmoc

AA = Ala, Leu, Phe, Asp(OBzl), Asp, Lys(Z)

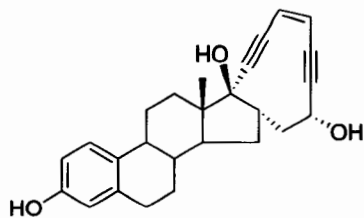
13. Ábra. Ösztronszármazékok és aminosavak hibridjei

Thiemann és munkatársai ösztrano[17,16-e]pirimidinekhez jutottak egy ösztronnól kiinduló négylépéses szintézissal eredményeként. A heterociklus aminosocportjához tripeptid egységet kapcsolattak a peptidkémiai szokásos módszerekkel.¹⁶ A hibrid (14. ábra) a tripeptid rész révén ¹⁸⁶Re-mal komplexet képez, amely a származék radiodiagnosztikumként történő felhasználását teszi lehetővé.



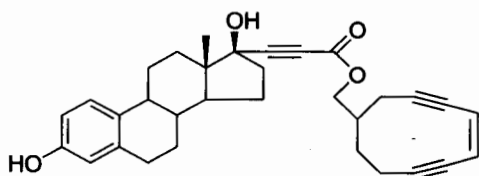
14. Ábra. A (Cys-Gly-Cys)-estra-1,3,5(10), 16-tetraeno[17,16-e]-2'-aminopirimidin védett származéka

3.1.4.6. Ismeretes, hogy az emlőráksejtek ösztrogén receptorokban gazdagok, valamint hogy az éndiinek potenciális kettős-gyök-prekursorokként citotoxikus hatást képesek kifejteni. Ezen felismerések alapján szintetizáltak De Clercq és munkatársai^{17,18} ösztramicineket, amelyek az ösztradiol D-gyűrűjéhez kondenzáltan hordozzák a tíztagú, többszörösen telítetlen E-gyűrűt (15. ábra).



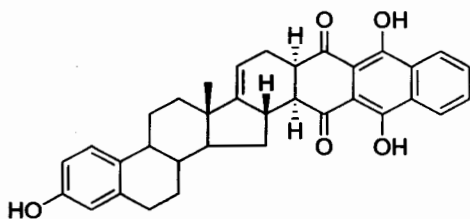
15. Ábra. Kondenzált D/E vázas ösztamicin

Jones és munkatársai az éndiin molekularészletet az ösztradiol 3-as, ill. 17-es szénatomjához kapcsolták.¹⁹ A vegyületsorozat leghatékonyabb képviselője egy, a 17 α -etnil-ösztradiolból nyert észter (16. ábra) a humán ösztrogén receptor (hER α) lebomlását váltja ki, és hatékonyan gátolja az ösztrogén-indukált transzkripciót a T47-D humán emlőráksejtekben.



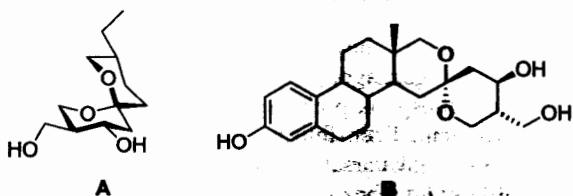
16. Ábra. Konjugált ösztamicin

Az antrakinon-alegység számos biológiailag hatásos természetes vegyület alkotórésze. Az antraciklin-alapú citotoxikumokban ezen alegység erős antineoplasztikus hatása révén képes a DNS-láncot hasítani. De Riccardis kutatócsoportja új ösztro-antrakinon hibrid, az ösztrarubicin (17. ábra) előállításáról számolt be. A nyolclépéses reakciósor kulcs lépésében Diels-Alder reakcióval kapcsolták a megfelelő módon előkészített szteroidot egy triciklusos epoxi-tetronhoz, amely az antracéndion molekularészlet szintonja.²⁰



17. Ábra. Ösztrarubicin

A közelmúltban számoltunk be az ösztro-(talaromicin B)-hibridek szintéziséről és biológiai hatásvizsgálatáról.^{21,22} A természetes előfordulása (-)-talaromicin B a mikotoxinok egyik képviselője. Egy D-szekosztroidból kiinduló, kulcs lépésként intermolekuláris hetero-Diels-Alder reakciót magában foglaló szintézisút során jutottunk a hibridvegyüle

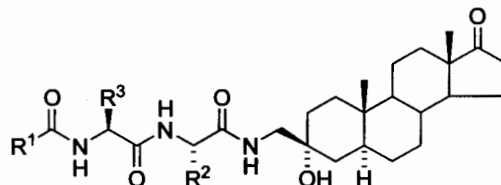


18. Ábra. (-)-Talaromicin B (A) és ösztro-(talaromicin B)-hibrid (B)

tekhez, amelyek leghatékonyabb tagja (18. ábra) a humán tüdőráksejtekkel szemben (A 549 sejt-sorozat) a rákterápiából ismert ciklofoszfamidral összemérhető citotoxikus hatást mutatott ($ED_{50} = 23\mu\text{M}$).

3.2. Androsztánvázás hibridek

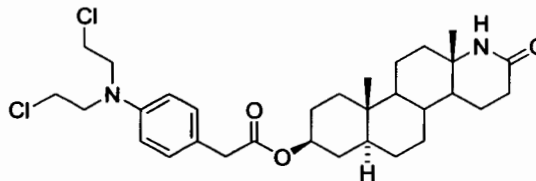
Poirier és munkatársai szilárd fázisú szintézissel olyan 5 α -androsztánvázás hibrideket állítottak elő, amelyek 3-as helyzetben peptidláncokat tartalmaznak.²³ A vegyületek hatékony inhibitorai a 17 β -hidroxisztteroid-dehidrogenáz enzimnek (19. ábra).



R = Ph, Bn, iPr, iBu, hexil, Ph-propil

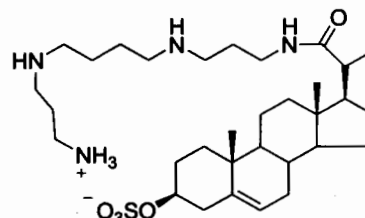
19. Ábra. 5 α -Androsztán-peptid-hibrid

Egy D-gyűrűben módosított, androsztánvázás laktám a szteroidkomponense a Papageorgiou és munkatársai által szintetizált vegyületeknek.²⁴ Az egereken tapasztalt leukémia-ellenes hatásért a {4-[bis(2-klóretil)amino]fenil}-ecetsav a felelős, míg a szteroid a hordozó szerepét tölti be (20. ábra).

20. Ábra. Egy módosított szerkezetű 5 α -androsztán-vázás laktám és a {4-[bis(2-klóretil)amino]fenil}-ecetsav észter

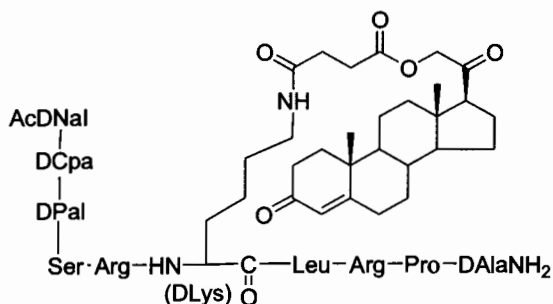
3.3. Pregnánvázás hibridek

A 2. pont alatt bemutatott szkvalamin a természetes előfordulási helyéről annak rendkívül alacsony koncentrációban történő előfordulása miatt kellő mennyiségben nem nyerhető ki, és szintézise is nehezen valósítható meg. Ezek a tények arra késztették Regent és munkatársait, hogy könnyen hozzáférhető szkvalamin-analagonokat állítsanak elő. Sikertült igazolniuk, hogy azok a pregnánvázás hibridek, amelyek a szkvalamin funkció csoportjait „fordított” helyzetben hordozzák (szulfát a 3-as, spermidin savamid-kötésben a 21-es szénatomon; 21. ábra), szintén kedvező antimikrobiális hatással rendelkeznek.²⁵



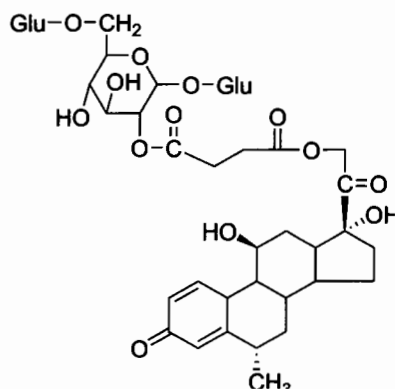
21. Ábra. 5-Pregnán-spermidin-hibrid

Ugyancsak a pregnén 21-es szénatomjához kapcsolódtak oldalláncot Ratcliffe és munkatársai.²⁶ A vegyületben, amely nyújtott plazmafehérjekötő GnRH receptor antagonistá és progesztogén hatást fejt ki majmokon, egy [DLys⁶]GnRH analóg peptidet szukcinát linker köti a szteroidhoz (22. ábra).



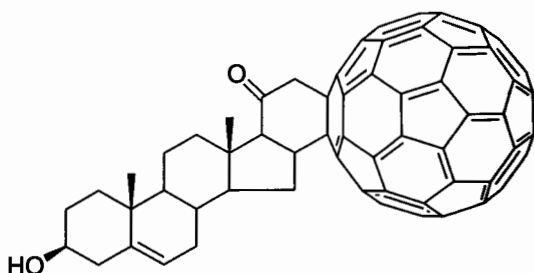
22. Ábra. (4-Androsztén-3,20-dion)-peptid konjugátum

Mehvar és munkatársai dextrán-metilprednizolon-szukcinát hibridet állítottak elő, amely a metilprednizolon makromolekuláris „prodrug”-ja ként működik patkány vér- és máj-lisosómákban (23. ábra).²⁷ Ugyancsak metilprednizolon a szteroidkomponense a Kannan és munkatársai által előállított makromolekuláris vegyületnek, amelyben egy dendrimer egység glutársavon keresztül kapcsolódik a 21-es szénatomhoz.²⁸



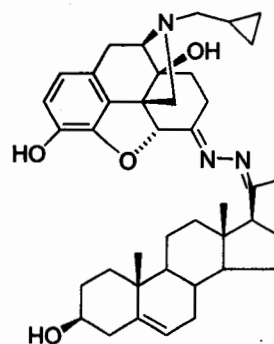
23. Ábra. Dextrán-(metilprednizolon-szukcinát)-hibrid

Kondenzált vázas szteroid-fullerén hibridek szintézisééről számoltak be Yang és munkatársai.²⁹ A pregnénvázon kiépített két új, konjugált helyzetű kettős kötés a szteroidot alkalmassá tette arra, hogy C₆₀-nal Diels-Alder reakcióban kialakítható legyen a hibrid (24. ábra). Előzetes biológiai vizsgálatok kimutatták, hogy a szteroid-fullerén hibridek befolyásolják az A-549 ráksejtek életfolyamatait.



24. Ábra. 5-Pregnen-fullerén-hibrid

A pregnenolon-hidrazon és a naltrexon kondenzációs reakciójával állították elő Kolb és munkatársai a 25. ábrán bemutatott hibrid azint.³⁰ A szteroid-opiát hibrid azinok potenciális opioid agonisták vagy antagonisták.

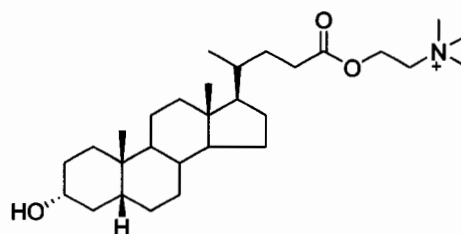


25. Ábra. 5-Pregnen-naltrexon-hibrid

3.4. Kolánvázas hibridek

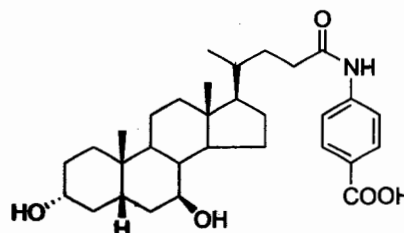
A kolánsav természetes előfordulása származékai, az epesavak a módosítási lehetőségek széles körét kínálják hidroxil- és karboxilcsoportjuk következtében. Tamminen és Kolehmainen összefoglaló munkájukban az epesavaknak a szupramolekuláris gazdamolekulák építőköveiként történő felhasználási lehetőségeit ismertetik.³¹

A litokolil-kolin egy epesav-acetil-kolin-hibrid, amely muszkarin-receptor antagonistá (26. ábra).³²



26. Ábra. Litokólsav-acetil-kolin-hibrid

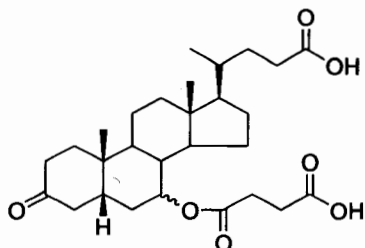
Tanszékünk szteroidkémiai kutatócsoportjában – korábbi japán eredmények³³ alapján – előállítottuk az urzodezoxikólsav-(4-aminobenzoesav)-hibridet (27. ábra).^{34,35} A klinikai vizsgálatok tapasztalatai szerint a vegyület sikerrel alkalmazható a kontaminált vékonybél-szindróma diagnosztikájában. A vegyület savamid-kötésének hidrolízisé a bélben levő kóros baktériumok enzimek katalizálják, a 4-aminobenzoesav a vizelettel kiürül és fotometriásan detektálható.



27. Ábra. Urzodezoxikólsav-(4-aminobenzoesav)-hibrid

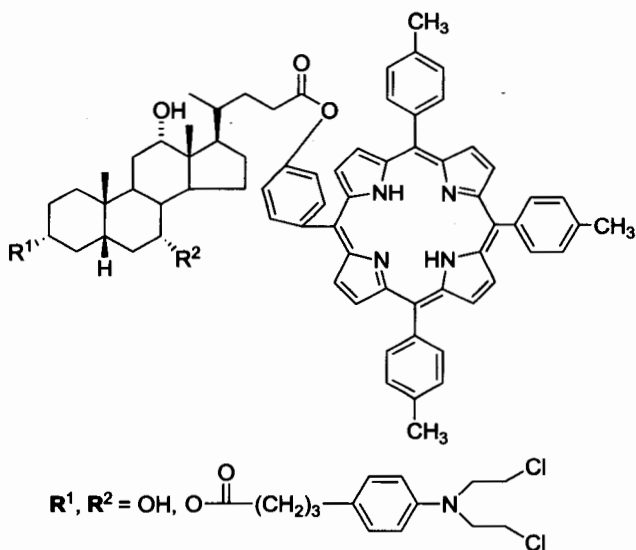
Bortolini és munkatársai többek között epesavak 7 α - és 7 β -szukcinátjait (28. ábra) alkalmazták királis katalizátorként

szubsztituált fahéjsavak dioxiránnak történő aszimmetrikus epoxidálásában.³⁶



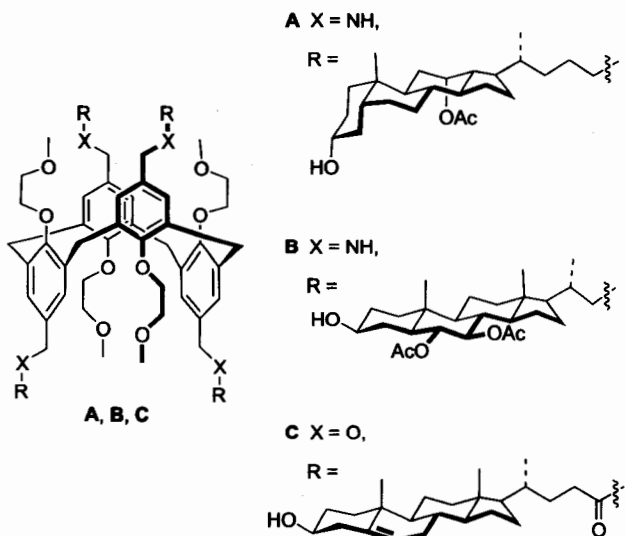
28. Ábra. 3-ketokolánsav-borostyánkősav-hibrid

Három különböző molekulából (porfirin, kólsav, klór ambucil) felépített hibridek előállításáról és vizsgálatáról számolnak be Mehta és munkatársai (29. ábra).³⁷ A vegyületek jelentős fény-indukálta nukleáz aktivitást mutatnak.



29. Ábra. Porphirin-kólsav-klórambucil-hibridek

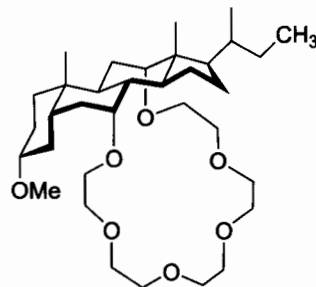
Olasz kutatók kalix[4]arén-szteroid-hibridek előállításáról számoltak be.³⁸ Szteroidkomponensként hidroxikolánsavakat, illetve azok származékait alkalmazták (30. ábra).



30. Ábra. Kalix[4]arén-(kolánsav-származék)-hibridek

Utóbbi ionoforok lipid kettősrétegen keresztüli Na^+ transzportját szintén tanulmányozták.

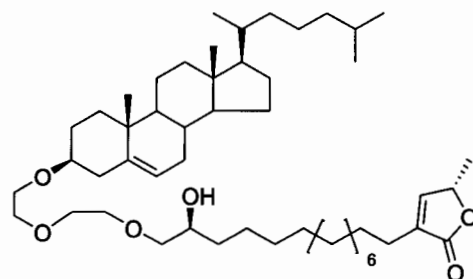
Ugyancsak a kationkötő-képességet vizsgálták Babu és Maitra az általuk előállított epesav-származék-lariát-éterek esetében (31. ábra).³⁹



31. Ábra. Epesav-származék-lariát-éter

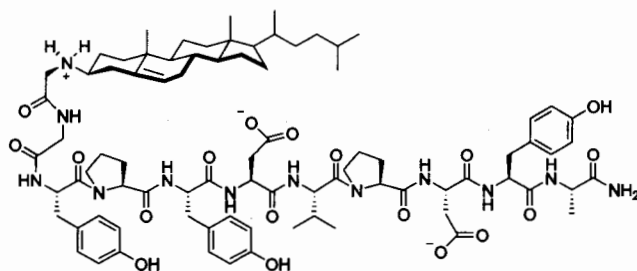
3.5. Kolesztánvázis hibridek

Jiang és munkatársai koleszterin-acetogénin hibridet szintetizáltak citosztatikus vizsgálatok céljából (32. ábra).⁴⁰



32. Ábra. Koleszterin-acetogénin-hibrid

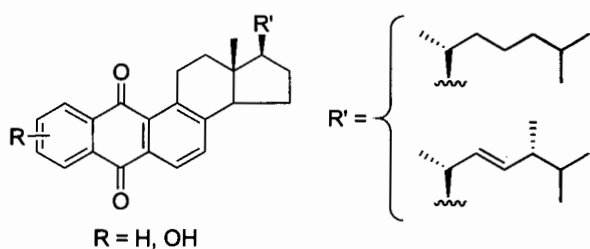
A Peterson-munkacsoport N-koleszterilglicin-végű szintetikus peptideket állított elő, amelyek képesek fehérjék hatékony bevitelére az emlősök sejtjeibe (33. ábra).⁴¹



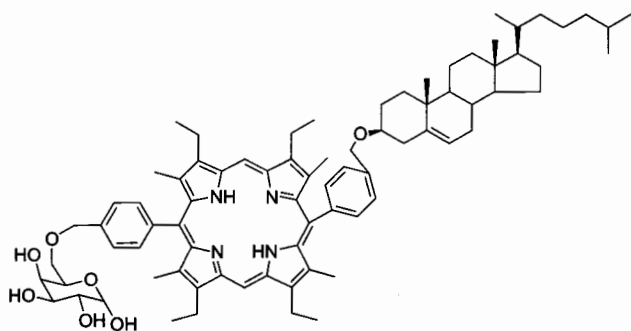
33. Ábra. Koleszterin-peptid-hibrid

A korábban bemutatott antrakinon-hibridek²² mellett a de Riccardis-kutatócsoportban a koleszterin A-gyűrűjében módosított antrakinon-hibridek is előállításra kerültek (34. ábra).⁴² Ezek a vegyületek is citotoxikus hatásukkal tűnnek ki.

Koleszterin-porphirin-galaktóz hármass hibrideket szintetizáltak Hombrecher és munkatársai (35. ábra), melyeket fény-szórásos és elektronmikroszkópiai módszerekkel vizsgálták.⁴³

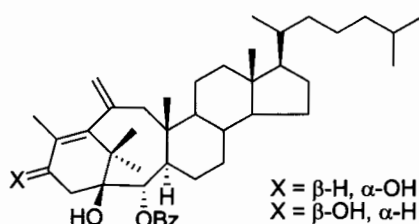


34. Ábra. Koleszterin-antrakinon-hibrid



35. Ábra. Koleszterin-porfirin-galaktóz-hibrid

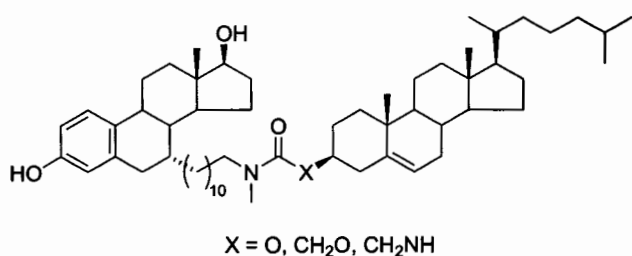
A bakkatin-III a taxol alapváza, melyet a Danishefsky-kutatócsoportban a koleszterinnel „ötvtözték”. A szintézis során a szteroid A-gyűrűjét felhasították, és kulcslépésként egy újszerű, intramolekuláris Heck-reakcióban alakították ki a hibridet (36. ábra)⁴⁴.



36. Ábra. Koleszterin-(bakkatin-III)-hibrid

3.6. Vegyes szteroid-hibridek

A Peterson-munkacsoport számolt be olyan szubsztituált ösztradiol származékok szintéziséről, amelyek 7α -helyzetű oldalláncához koleszterin vagy koleszterilamin kapcsolódik.⁴⁵ A vegyes szteroid-dimerek erősen kötődnek az ösztrogén receptorokhoz és a sejtplazma-membránokhoz (37. ábra).



37. Ábra. Ösztradiol-koleszterin-hibrid

A bemutatott példák jól szemléltetik, hogy a szteroid-hibridek változatos területeken nyerhetnek alkalmazást. Különös jelentőségüket az a tény adja, hogy számos képviseljük

figyelemre méltó citotoxikus hatást mutat. Az utóbbi években közzétett tudományos közlemények nagy száma is igazolja a jelentőségüket.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszöni Prof. Dr. L. F. Tietze (Georg-August-Universität, Göttingen) hasznos tanácsait, az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok pénzügyi támogatását (T-049366) és Ondré Dóra segítségét a kézirat összeállításában.

Hivatkozások

1. Mehta, G.; Singh, V. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 324–334.
2. Tietze, L. F.; Bell, H. P.; Chandrasekhar, S. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4128–4160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3996–4028.
3. Gnewuch, C. T.; Sosnovsky, G. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 829–1013.
4. Salunke, D. B.; Hazra, B. G.; Pore, V. S. *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 813–847.
5. Pettit, G. R.; Inoue, M.; Kamano, Y.; Herald, D. L.; Arm, C.; Dufresne, C.; Christie, N. D.; Schmidt, J. M.; Doubek, D. L.; Krupa, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2006–2007.
6. Moore, K. S.; Wehrli, S.; Roder, H.; Rogers, M.; Forrest, J. N. Jr.; McCrimmon, D.; Zasloff, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 1354–1358.
7. Lange, C.; Holzhey, N.; Schönecker, B.; Beckert, R.; Möllmann, U.; Dahse, H.-M. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 3357–3362.
8. von Scherlitz-Hoffmann, I.; Dubs, M.; Krieg, R.; Schönecker, B.; Kluge, M.; Sicker, D. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2345–2351.
9. Banerjee, S.; Das, T.; Chakraborty, S.; Samuel, G.; Korde, A.; Venkatesh, M.; Pillai, M. R. A. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 4315–4322.
10. Terashima, I.; Suzuki, N.; Itoh, S.; Yoshizawa, I.; Shibutani, S. *Biochemistry* **1998**, *37*, 8803–8807.
11. Hussey, S. L.; Muddana, S. S.; Peterson, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3692–3693.
12. Poirier, D.; Boivin, R. P.; Bérubé, M.; Lin, S.-X. *Synth. Comm.* **2003**, *33*, 3183–3192.
13. Qiu, W.; Campbell, R. L.; Gangloff, A.; Dupuis, P.; Boivin, R. P.; Tremblay, M. R.; Poirier, D.; Lin, S.-X. *FASEB J.* **2002**, DOI: 10.1096/fj.02-0026fje.
14. Gagnon, V.; St-Germain, M.-È.; Descôteaux, C.; Provencher-Mandeville, J.; Parent, S.; Mandal, S. K.; Asselin, E.; Bérubé, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 5919–5924.
15. Yan, A.; Chan, R. Y. K.; Lau, W.-S.; Lee, K.; Wong, M.-S.; Xing, G.; Tian, G.; Ye, Y. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5933–5941.
16. Matsumoto, T.; Watanabe, M.; Mataka, S.; Thiemann, T. *Steroids* **2003**, *68*, 751–757.
17. Wang, J.; De Clercq, P. J. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1898–1901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1749–1752.
18. Meert, C.; Wang, J.; De Clercq, P. J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2179–2182.
19. Jones, G. B.; Hynd, G.; Wright, J. M.; Purohit, A.; Plourde II, G. W.; Huber, R. S.; Mathews, J. E.; Li, A.; Kilgore, M. W.; Buble, G. J.; Yancisin, M.; Brown, M. A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3688–3695.
20. De Riccardis, F.; Miao, D.; Izzo, I.; Di Filippo, M.; Casapullo, A. *Syn. J. Org. Chem.* **1998**, 1965–1970.
21. Tietze, L. F.; Schneider, Gy.; Wölfling, J.; Nöbel, T.; Wulff, C.; Schuberth, I.; Rübeling, A. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2644–2646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2469–2470.
22. Tietze, L. F.; Schneider, Gy.; Wölfling, J.; Fecher, A.; Nöbel,

- T.; Petersen, S.; Schuberth, I.; Wulff, C. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3755–3760.
23. Maltais, R.; Luu-The, V.; Poirier, D. *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, *9*, 3101–3111.
24. Papageorgiou, A.; Nikolopoulos, S. S.; Arsenou, E. S.; Karaberis, E.; Mourelatos, D.; Kotsis, A.; Chrysogelou, E. *Chemotherapy* **1999**, *45*, 61–67.
25. Sadownik, A.; Deng, G.; Janout, V.; Regen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6138–6139.
26. Ratcliffe, K. E.; Fraser, H. M.; Sellar, R.; Rivier, J.; Millar, R. P. *Endocrinology* **2006**, *147*, 571–579.
27. Mehvar, R.; Dann, R. O.; Hoganson, D. A. *J. Control Release* **2000**, *68*, 53–61.
28. Khandare, J.; Kolhe, P.; Pillai, O.; Kannan, S.; Lieh-Lai, M.; Kannan, R. M. *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 330–337.
29. Li, L.-S.; Hu, Y.-J.; Wu, Y.; Wu, Y.-L.; Yue, J.; Yang, F. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 617–621.
30. Kolb, V. M.; Hua, D. H.; Duax, W. L. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3003–3010.
31. Tamminen, J.; Kolehmainen, E. *Molecules* **2001**, *6*, 21–46.
32. Cheng, K.; Khurana, S.; Chen, Y.; Kennedy, R. H.; Zimniak, P.; Raufman, J.-P. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2002**, *303*, 29–35.
33. Takahashi, M.; Maeda, Y.; Tashiro, H.; Akazawa, F.; Okajima, M.; Yoshioka, S.; Matsugu, Y.; Toyota, K.; Masaoka, Y. *Scand. J. Gastroenterol.* **1991**, *26*, 577–588.
34. F. Kiss, Zs.; Wölfling, J.; Csáti, S.; Nagy, F.; Wittmann, T.; Schneider, Gy.; Lonovics, J. *Eur. J. Gastroenterol. Hepat.* **1997**, *9*, 679–682.
35. F. Kiss, Zs.; Wölfling, J.; Csáti, S.; Nagy, F.; Lonovics, J.; Schneider, Gy. *Orv. Hetil.* **1997**, *138*, 1255–1258.
36. Bortolini, O.; Fantin, G.; Fogagnolo, M.; Forlani, R.; Maietti, S.; Pedrini, P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5802–5806.
37. Mehta, G.; Muthusamy, S.; Maiya, B. G.; Sirish, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 2421–2423.
38. Izzo, I.; Maulucci, N.; Martone, C.; Casapullo, A.; Fanfoni, L.; Tecilla, P.; De Riccardis, F. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5385–5391.
39. Babu, P.; Maitra, U. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **2003**, *115*, 607–612.
40. Jiang, S.; Wu, Y.-L.; Yao, Z.-J. *Chinese J. Chem.* **2002**, *20*, 1393–1400.
41. Martin, S. E.; Peterson, B. R. *Bioconjugate Chem.* **2003**, *14*, 67–74.
42. De Riccardis, F.; Izzo, I.; Di Filippo, M.; Sodano, G.; D'Acquisto, F.; Carnuccio, R. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10871–10882.
43. Hombrecher, H. K.; Schell, C.; Thiem, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 1199–1202.
44. Masters, J. J.; Jung, D. K.; Danishefsky, S. J.; Snyder, L. B.; Kyo Park, T.; Isaacs, R. C. A.; Alaimo, C. A.; Young, W. B. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 495–498, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 452–455.
45. Hussey, S. L.; He, E.; Peterson, B. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 415–418.

Steroid hybrids: new, effective compounds based on natural models

Steroids are biomolecules which occur widely in nature. They play key roles in the functioning of the human and animal organisms. Numerous representatives of this family of compounds can also be found in plants exhibiting diverse biological activity. The need to find effective drugs is rising steadily. One plausible solution is to combine two or more different molecules with different chemical and biological properties into one new "hybrid". The features of these new entities often differing from those of the original compounds. This idea is not new: nature uses this strategy too. As for examples, digitoxin, the conjugate bile acids, squalamin and cefalostatin are representative hybrids in which one moiety of the molecules is a steroid.

This review focuses on the structures of new steroid hybrids, the syntheses of which were recently reported. It discusses the compounds according to their basic steroid skeletons, with increasing carbon atom number; thus, hybrids of estranes, androstanes, pregnanes, cholanes and cholestanes are described. The occurrence, biological properties and possibilities for application are also mentioned, if relevant. The steroids and other molecules can form hybrids in different ways. The simplest way to synthesize a steroid hybrid is coupling through one of the functional groups of the

steroid; spacers are often used too. The molecules can bear condensed or shared rings.

Conjugates of androstanes with peptides are effective inhibitors of the enzyme 17 β -hydroxysteroid dehydrogenase. Because of its ability to permeate the cell membranes, estradiol frequently occurs in steroid hybrids. Estramycins, estrarubicin and hybrids with talaromycin B, adenosine or a Pt-binding side-chain represent this family of compounds. These derivatives mostly show high cytotoxicity. Estrogen-DNA adducts exhibit mutagenic specificity in mammalian cells. ω -Pyridiniumalkyl ethers of estrone have antibacterial and antiproliferative properties. Opiate-pregnane hybrid azines are potential opioid agonists or antagonists. Bile acids are suitable building blocks of supramolecular hosts. The ursodeoxycholic acid (4-aminobenzoic acid) conjugate is a new diagnostic tool in the bacterial overgrowth syndrome. Bile acid-lariat ethers bind ions of alkali metals. Easily accessible squalamine analogues exert antimicrobial activity.

The examples chosen illustrate the structural diversity and the variety of possible applications of steroid hybrids, underlining the importance of this research field. This paper cites 45 references.

Az újra felfedezett „elhanyagolt dimenziók világa”; elektródmodosítás kolloidokkal : nanokolloid kompozitokkal, radiokolloidokkal.

JOÓ Pál

DE TTK Kolloid-és Környezetkémiai Tanszék, 4026 Debrecen, Egyetem tér 1.

Az anyagtudomány rendkívül dinamikus fejlődése az ezredfordulót követően is folytatódik. Ez a helyzet a technika, különösen az elektronika rohamos fejlődése nélkül nem alakulhatott volna ki, ugyanakkor viszont az anyagtudomány eredményei nélkül elképzelhetetlen a technikai előrehaladás.

A XXI.század nagy problémáinak megoldása (ezek a népességnövekedés gyors üteme, a nyersanyagforrások kimerülése, a világ energiaínsége és a környezetvédelem terhei) minden bizonnyal csak az anyagtudomány, s ezen belül a „nanotudomány” segítségével lesz lehetséges. Fujishima és Honda 1972-ben végrehajtott első sikeres fotoelektrokémiai vízbontása óta (TiO_2 -félvezető alkalmazásával), a félvezető (*nano*)*részecskékkel* és olcsó, pórusos *hordozókkal* (pl. *agyagásvány* nyersanyagok) több elgondolás is sikeresen megvalósítható már napjainkban is. Ezek közül a legfontosabbak a napenergia átalakítása, a fotokatalitikus vízbontás és a vízszennyezők bontása, az elektrokatalitikus H_2O_2 -redukció, a szerves környezetszennyező anyagok (aminok, aldehidek, aromás alkoholok, hidrokionok, furánok, stb.) bontása, olcsó szerves szintézisek (pl. CO_2 -ből CH_4 előállítás) lehetőségének megteremtése

Az anyagtudomány fejlődéséhez a nemrégiben még az „elhanyagolt dimenziók világának” tartott *kolloidkémia*¹ ill. a *felületi kémia-és elektrokémia*² is jelentős mértékben hozzájárul. Egyebek között ugyanis az ún. kistrészecske kutatások³ egyik fő területe az a kolloid mérettartomány (1-500 nm) alsó határán található vezető és félvezető részecskék ($d < 20$ nm) különleges felületi fotokémiai-, elektrokémiai viselkedésének a fizikusok, biológusok, kémikusok részvételével folyó vizsgálata lett⁴. Ezek a kolloidális, szubmikroszkópos mérettartományba (1-500 nm) eső kolloidok közül az extrém kis méretű „nanokristályos anyagok”, az ún. *kolloidális* (fél)vezető Q-részecskék, a (fél)vezető *nanorészecskék*, „nanoszerkezetek”⁴.

Az ilyen félvezető és vezető fém részecskék, mint „*mikroelektrodok*”⁵ potenciálisan alkalmasak a napenergia elektromos ill. kémiai energiává történő átalakítására és tárolására⁶, továbbá kémiai környezetszennyező anyagok megsemmisítésére. A kolloid diszperziók (szolok) legkisebb méretű, néhány nm-es nanokristályos fém és félvezető részecskéinek kémiai, és fizikai sajátosságai, optikai, elektromos és katalitikus tulajdonságai alapvetően különböznek a megfelelő kristályos szilárd anyagétól⁷. Ennek oka egyrészt az ilyen rendszerek nagy diszperzítátsfoka (közelítően annyi atom, molekula van a felületen, mint a részecske belsejében), másrészt az, hogy az elektronoknak (és a félvezetők esetén a lukaknak) az ún. de Broglie hullámhossza összemérhetővé válik krisztallit méretével.

A nanométeres nagyságú részecskéknek ez az „embrionális” nagyméretű klaszter és kolloid állapota átmenetet jelent a kolloidális diszpergált állapot és a molekuláris (ionos, atomos) diszpergált állapot között.⁸ Ez a stádium a homogén rendszerekből éppen úgy kialakítható (ún. kondenzálással)⁹ a fázis-képződés során, mint ahogyan kialakul a részecskeméret csökkenésével (ún. diszpergálással) a mikroheterogén rendszerekből. Ez utóbbi esetén megfigyelhető az energiasávok (a „vegyértéksáv” és a „vezetési sáv”) diszkrét, kvantált szintekre történő felhasadása. A csökkenő részecskemérettel pl. a makrokristályos /mikrokristályos félvezető anyagra jellemző „tiltott sáv” szélessége is megnő néhány eV-al! Azok az extrém kis méretű részecskék, nanorészecskék, amelyek az anyagnak ebben az állapotában vannak, s amelyek ezt a *méret szerinti kvantálási hatást* mutatják, az ún. kolloidális félvezető Q-részecskék. A különleges fizikai-kémiai sajátosságokért, speciális katalitikus hatásokért¹⁰, stb. tehát a nanorészecske felülete és mérete együttesen felelős. Alkalmazásukkal lehetővé válik új típusú szubmikroheterogén „berendezések” szerkesztése, amelyekben pl. a fotóindukált töltések hatásosan szétválaszthatók, s amelyek természetes fotoszintetikus rendszerek mesterséges változataiként működhetnek.

A kistrészecskék elektrokémiai viselkedése (határfelületi elektrokémiája)¹¹ a velük „*modosított*” *elektrodokkal*, az ún. kolloid-modosított elektrodokkal¹² is tanulmányozható voltametrias módszerekkel.

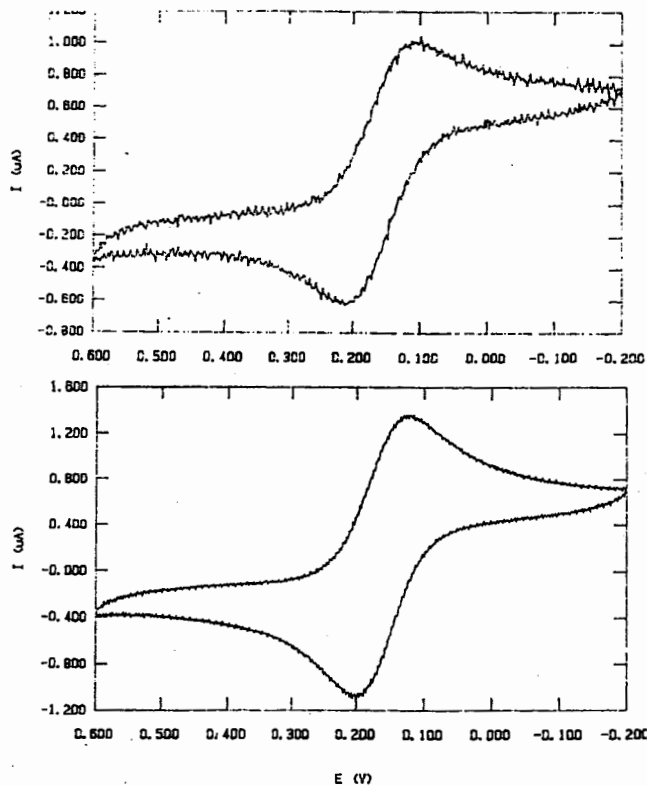
Elektródmodosítás diszperziós (nano) kolloidokkal

A határfelületi elektrokémiai kutatások egyik meghatározó területe az ún. modosított elektrodok előállításával, tulajdonságaik vizsgálatával és alkalmazási lehetőségeikkel kapcsolatos. Az *elektródmodosítás* az elektrodfelület adszorpcióval, kemisorpcióval, esetenként rétegek, filmek kialakításával történő megváltoztatásával az elektrod elektrokémiai viselkedését is megmáskítja, módosítja¹³. Az elektrodok ilyenféle „átalakítása” makromolekuláris kolloidokkal (szerves polimerfilmek),¹⁴⁻¹⁵ asszociációs kolloidokkal (ún. tenzid-modosított filmek) és kolloid *diszperziókkal* (szolok és durva diszperz rendszerek filmjei, *szervetlen „polimer”-filmek*) és ezek között természetesen a *nanokolloidokkal* egyaránt lehetséges.¹⁶⁻¹⁷

Az *egyedi részecskéket* tartalmazó ún. *inkoherens rendszerekből* előállított *koherens* filmek (gélek, *pórusrendszerek*, amelyek maguk is (nano) kolloidok *szubmikroszkópos méretű kapillárisaik*, pórusaik miatt) *elektrokémiai módszerekkel* történő vizsgálata a *kolloidokkal modosított elektrodok* tanulmányozásával valósítható meg.

Ismeretes az, hogy a szerves festékekkel érzékenyített félvezető elektrodok¹⁸ helyett az olcsó napenergia-cellák ígéretes érzékenyítői a Q-részecskék. Egy porózus makroszkópikus oxid-félvezető (pl. porózus TiO_2 , amely lényegében egy koherens pórusrendszer) elektrod érzékenyítése a pórusokban kötött CdS vagy PbS nanorészecskékkel az elektrod módosításával történik⁶. Q-részecskék előállítása a porózus TiO_2 -hoz hasonlóan egyéb heterogén hordozókban is lehetséges, így polimerfilmekben, micellákban, többrétegű membránokban, Langmuir - Blodgett filmekben, zeolitokban, agyagásványokban, stb.

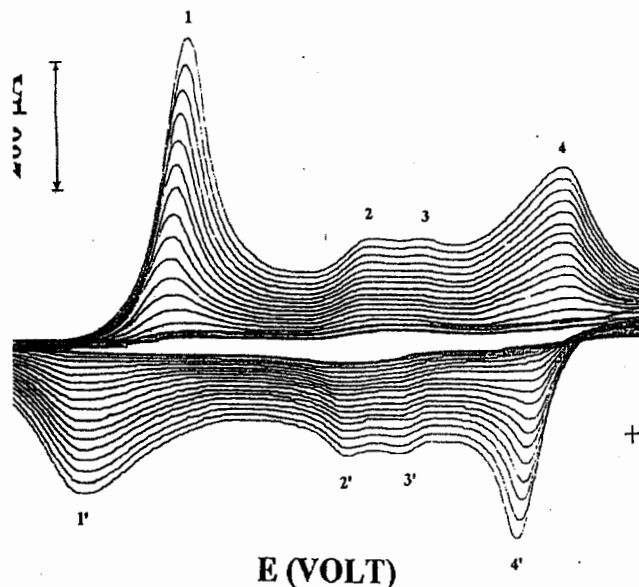
Ebben a fejezetben a montmorillonit agyagásvány szelvények szárítással, ill. a montmorillonit gélekből közvetlenül készített agyagásványfilmekkel, valamint az agyagásvány kompozitok géljeiből készített vékony rétegekkel módosított elektrodokkal (ún. agyagásványmódosított - elektrodok)¹⁹ kapcsolatos néhány eredményt ismertetünk. A réteges szerkezetű, permanens negatív töltésű, duzzadó alumínium - hidroszilikát montmorillonitfilm makro ($d > 50$ nm)-, mezo ($d = 2-50$ nm)- és mikro ($d < 2$ nm) -pórusain keresztül, a film tömörségétől, ill. átjárhatóságától függően juthatnak el a hordozó, pl. Pt-elektroddhoz az oxidálható-redukálható próbamolekulák vagy próbarészecskék is. Ez lehetővé teszi a megfelelő töltéslépési folyamatok lejátszódását és ciklikus voltammetriás mérések végzését. A film permeabilitásától függő transzport a voltammetriás csúcsáramokkal jellemezhető, ha a film állandó vastagságú.²⁰⁻²¹ Különböző pórus szerkezetű Na-, H-, Ca-montmorillonit hordozókban *in situ* állítottunk elő CdS és PbS koloidális szeretlen félvezető (nano) részecskéket, ill. elektropolimerizációval polianilin szerves félvezető (nano)szálakat²².



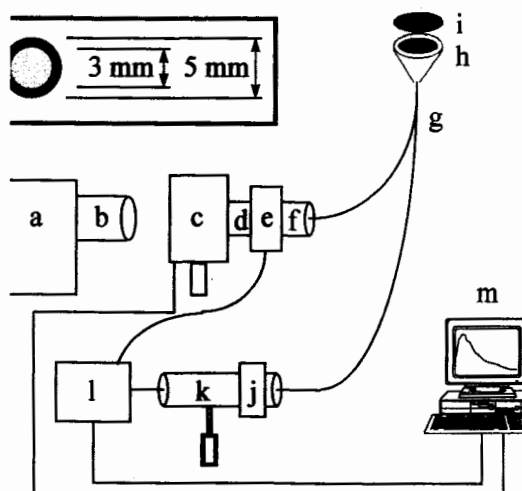
1. Ábra. Ciklikus voltammetriás görbék $2 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -0,1 M NaCl oldatban. a.) Na-montmorillonit módosított Pt elektrod, b.) *in situ* előállított CdS (nano) részecskéket tartalmazó Na-montmorillonit módosított Pt elektrod. (Polarizációsebesség: $v=25$ mV/s).

Az 1. ábrán a Na-montmorillonitfilm és a CdS részecskéket tartalmazó Na-montmorillonitfilm ciklikus voltammogramja látható $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -0,1 M NaCl-os oldatban. Azt tapasztaltuk, hogy a (nano) részecskéket tartalmazó kompozitfilm a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ próbaionok részére átjárhatóbb. (Nagyobbak a csúcsáramok.)

Az agyagásvány réteg mikropórusos szerkezetétől függ a polianilin képződése is az elektropolimerizáció során. A CdS vagy PbS bevitelle a filmbe az elektropolimerizációt megelőzően, az összetett kompozit lassúbb képződését eredményezi. A 2. ábra a CdS-Na-montmorillonitfilm egymás utáni ciklikus voltammogramjait mutatja az anilin 1 M HCl-oldatában történő polimerizációjakor.



2. Ábra. Egymás utáni ciklikus voltammetriás görbék az anilinnak a CdS-Na-montmorillonit rétegbe történő elektropolimerizációja során, 1 M HCl-oldatban (Polarizációsebesség : $v=60$ mV/s)

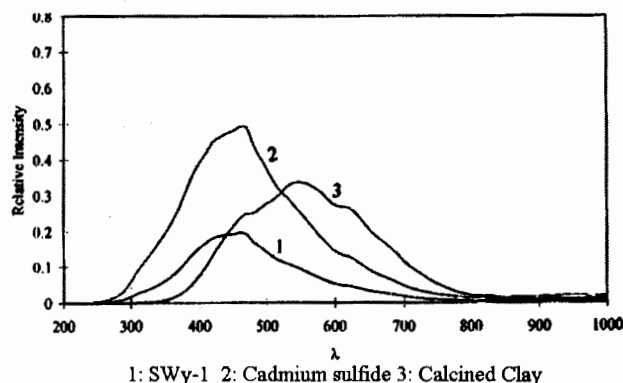


3. Ábra. Szál-optikás spektrofotométer a.) 75 W-os Xe-fényforrás, b.) kondenzátor lencsék, c.) monokromátor, e.) fénymegszakító, f.) szál-optikás kondenzátor -lencse, g.) szilícium fényvezető szál, h.) és i.) mérőfelszín és agyagréteg, j.) fókuszáló lencse, k.) fotonsokszorozó, l.) erősítő, m.) számítógép.

A nanorészecskék megnövelik a montmorillonitfilmben a rétegek közötti teret, ami egyfelől a próbaionok gyorsabb diffúzióját (nagyobb áramokat), másfelől a tömöttebb szerkezetű kompozitok (a lassú áramnövekedés jelzi) kialakítását teszik lehetővé. A (nano) részecskék és (nano) szálak képződése a teljes pórustérfogatban lehetséges. A kompozitoknak a polarizáció hatására bekövetkező színváltozása a gyakorlati felhasználást is elérhetővé teszi.

A 3. ábrán látható, Fitch, Joó és m. társaik által kifejlesztett szál-optikás spektrofotométerrel a (nano) részecskéket is tartalmazó filmek duzzadási-zsugorodási folyamatait vizsgálhatók²².

A nanorészecskék jelenléte mintegy átrendezi a rétegszerkezetet, a szabad pórustérfogat lecsökken, a visszavert fény intenzitása (a montmorillonit-víz határfületről) megnő, ami a látszólagos részecskeméret növekedését jelzi. (4. ábra, 1-2. görbék). A kihevített, zsugorított film spektruma (4. ábra 3. görbe) az ellentétes hatást illusztrálja.



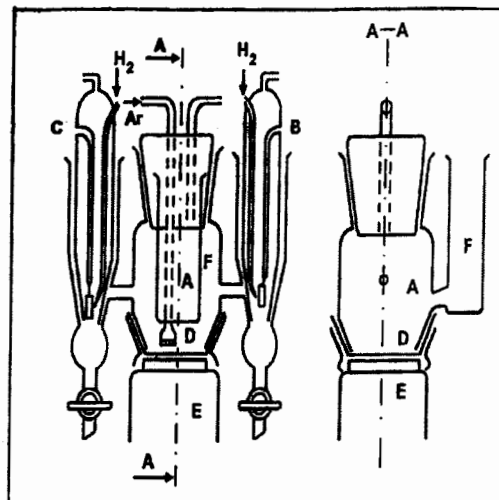
4. Ábra. 20 μl Na-montmorillonitfilm ($c=35 \text{ g/dm}^3$) fényintenzitásának hullámhossz-függése 1.) „üres”-film, 2.) CdS-ot tartalmazó film, 3.) kihevített film.

A PbS, CdS nanorészecskék jelenléte a film színváltozásával is jár, a film sárga ill. sötétbarna színű lesz. A visszavert fény intenzitásának maximuma a hosszabb hullámhosszak irányába tolódik némiképpen, ami szintén a részecskeméret, ill. a nanorészecske méretének növekedésére utal. ($d > 5,0 \text{ nm}$)³.

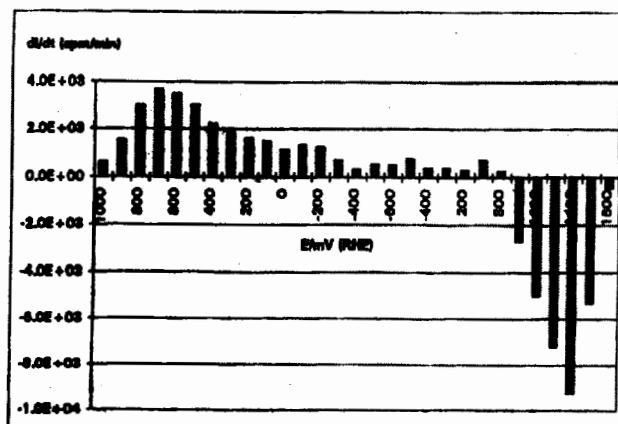
Radio (nano) kolloid „mikroelektrodok”

Elektrodmódosítás diszperziós radiokolloidokkal, pl. a fém radioszolgok elektroaggregációjával is lehetséges. Ezüst radioszolt választottunk le polikristályos aranyelektrodra az elektrod polarizációjával. A radioelektrokémiai méréseket az 5. ábrán bemutatott készülékkel végeztük.

A szolrészecskéknek az elektromos tér hatására történő felhalmozódása az elektrod/elektrolitoldat határretegben, majd adhezív koagulációval ún. adagulációval történő leválásuk, elektroaggregációjuk eredményeként módosított felületű aranyelektrod kapható. Az alkalmazott potenciáltól függően a fordított irányú folyamat, az elektro-dezaggregáció is bekövetkezik. (6. ábra).



5. Ábra. A radioelektrokémiai mérésekhez használt Horányi-féle mérőcella sematikus rajza: A-központi elektródtér, B-referenciaelektrod, C-segédelektrod, D-munkaelektrod, E-detektor, F-pH mérés.



6. Ábra. Az elektroaggregáció - dezaggregáció sebességének változása az elektródpotenciál függvényében.

A leválási folyamat során többrétegű ezüst „bevonat” alakulhat ki, ilyenkor az elektrod már természetesen ezüstelektrodként viselkedik. A kialakult réteges szerkezet azonban könnyen és gyorsan felbomolhat a dezaggregálás során és a szolrészecskék eltávolodhatnak az elektrod felületéről az oldatfázisba²³. Az eredmények is bizonyítják az elektrod-kolloid (nano) részecske közötti közvetlen elektronátadást²⁴ és ugyanakkor a radioelektrokémiai vizsgálatokkal a (nano) kolloid-stabilitás kutatásának új lehetőségét teremtettük meg. Az ezüst és egyéb fém nanokolloid „mikroelektrodok” a megfelelő hordozó anyagokba, mátrixokba való inkorporációjukkal²⁵ új típusú heterogén katalizátorok/elektrokatalizátorok kifejlesztését teszik lehetővé. (Ezek a vizsgálatunk folyamatban vannak.)

Összefoglalás

Az „új megvilágított dimenziók világa”, a kolloidkémia, a nanokémia révén az érdeklődés homlokterébe került. A nanokémia tartomány alsó határán található nanométeres részecskék és felületű részecskék különleges fotokémiai

fotoelektrokémiai viselkedésének, ún. méret-kvantálási hatásának vizsgálata kiemelt jelentőségű.

CdS és PbS félvezető részecskéket, ill. polianilin félvezetőt, s ezek montmorillonit kompozitjait vizsgáltuk ciklikus voltametriás módszerrel, módosított elektródokkal. A filmek duzzadási-zsugorodási folyamatait szál-optikás spektrofotométerrel követtük nyomon. Az irodalomban elsőként vizsgáltuk a radioaktív nyomjelzős módszer segítségével az Ag radioszolok aggregációs-dezaggregációs folyamatait.

Köszönetnyilvánítás

A munka az OTKA T 049525 számú pályázat támogatásával készült.

Irodalom

- Ostwald, W. *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Verlag: Dresden 1915.
- Bockris, J. O'M.; Khan, S.U.M.. *Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach*, Plenum Press: New York, London 1993.
- Henglein, A. *Chemical Reviews* 1989, 89, 1861-1873.
- Gyulai, J. *Magyar Kémikusok Lapja* 2001, 56, 169-173.
- Henglein, A. *J.Phys. Chem.* 1993, 97, 5457-5471.
- Weller, H. *Advanced Materials* 1993, 5, 88-95.
- Weller, H. *Angewandte Chemie* 1993, 32, 41-53.
- Schmid, G. *Chemical Reviews* 1992, 92, 1709-1727.
- Joó, P. *Kolloidika, mikrofázisok, micellák, makromolekulák*; Rohrsetzer Sándor (szerk.) Tankönyvkiadó: Budapest 1991, 276-282.
- Lewis, L. N. *Chemical Reviews* 1993, 93, 2693-2730.
- Joó P. *Határfelületi elektrokémia-különös tekintettel a félvezető kolloidokra. A felületi-és kolloidkémia aktuális problémái*. Hörvölgyi Z.; Csemesz F.; Pászli I. (szerk.) (MKE Továbbképző Tanfolyamai.) Magyar Kémikusok Egyesülete Budapest, 1994, 18-22.
- Joo, P. *Colloids and Surfaces* 1998, 141, 337-346.
- Bard, A. J. *J.Chem.Education* 1983, 60, 302-304.
- Inzelt, G. In: *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J. (Ed.) ; Dekker 1994, 18, pp. 89-241.
- Chidsey, C.E.D. *Science* 1991, 251, 919-922.
- Li, D.Chem, S. Zhao, S., Ma, H. *Colloids and Surfaces A*, 2006, 273, 16-23.
- Brosseau C.L.; Roscoe, S.G. *Electrochimica Acta*, 2006, 11, 2145-2152.
- Kamat, P.V. *Chemical Reviews* 1993, 93, 267-300.
- Ghosh, P.K.; Bard, A.J. *Am.Chem.Soc.* 1983, 105, 56-91-56-93.
- Joó, P. *Colloids and Surfaces A* 2003, 229, 97-105.
- Joó, P. *Colloids and Surfaces A*, 2003, 229, 107-119.
- Joó, P.; Fitch, A.; Mellican, S.; Macha, S. In: *Nanoparticles in Solids and Solutions*: Fendler, J. H., Dékány, I. (Eds.); Dordrecht, Boston, London NATO ASI Ser., Ser.3. Kluwer Academic Publishers, 1996, pp. 529-541.
- Joó, P.; Holló V.; Varga K.; Hirschberg G. *Magyar Kémiai Folyóirat* 2000, 106, 148-158.
- Joó, P.; Varga, K. *Colloids and Surfaces A*. 2001, 193, 161-173.
- Mogyorosi, K.; Farkas, A.; Dékány I.; Ilisz I.; Dombi A. *Environmental Science and Technology* 2002, 36, 3618-3624.
- Pernyeszi, T.; Dékány I. *Colloids and Surfaces A* 2002, 230, 191-199.
- Kun, R., Balázs, M., Dékány I. *Colloids and Surfaces A*, 2005, 265, 155-162.
- Decher, G. *Science* 1997, 277, 1232-1237.
- Riley, D.J. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2002, 7, 186-192.

The rediscovered "world of neglected dimensions"; electrode modification using colloidal systems : nano-colloid composites and radiocolloids, as well. P. Joó

During the last decades, research on „The World of Neglected Dimensions” (Wolfgang Ostwald, 1915) has developed into a large interdisciplinary field in materials science. Small particle research is a new branch of Colloid Science too, where photochemical, electrochemical and (electro) catalytical methods and theories have applied.

Nanometer-sized metals and semiconductors show size quantization effect and are called as Q-particles or quantum dots.

The in situ formation and the surface electrochemistry of the clay -(nano) particle and clay (nano)wire composite-modified electrodes (u.a. montmorillonite clay-CdS, PbS-inorganic semiconductor (nano) composite particles; polyaniline organic

semiconductor (nano)wires) have been investigated. Fiber optic-based spectrophotometer was developed to monitor the hydration-dehydration processes. Electrochemical behavior and the swelling -drying phenomena as well, depend on the (nano) particle/wire determined structure of the composites.

The electroaggregation of the silver radio(nano) colloid particles on a polycrystalline gold electrode studied by radioelectrochemical method has also been presented. Results of time and potential dependence of electroattachment-detachment processes were discussed.

The radioelectrochemical investigation of the (nano) particle colloid stability is unique in the literature.