

Tisztelt Előfizetők és Olvasók!

Immár megjelent a megújult *Magyar Kémiai Folyóirat* ötödik évfolyamának negyedik, utolsó száma. A szerkesztőbizottság azt reméli, hogy sikerült megőrizni, talán kisé még emelni is, a folyóirat szakmai színvonalát, s ezzel megfelelni azoknak az elvárásoknak, amelyeket a magyar vegyész-társadalom és az előfizetők joggal támasztanak a lappal szemben. Továbbra is igyekeztünk megvalósítani legfontosabb célunkat, a magyar kémiai szaknyelv ápolását, szakadatlan korszerűsítését és továbbadását a szakmai utánpótlásnak, hozzáférhetővé tételét azon honfi-, s egyben pályatársaink számára, akik a környező országokban más nyelven tanulták a kémiát, más nyelvet használnak a mindennapi szakmai tevékenységükhöz, illetve más nyelven olvassák a szakirodalmat.

Folytatván a magyarországi kémiai kutatóhelyek bemutatását, ezúttal a 2008/3 számot a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem kémiai fakultásán folyó kutatásokról képet adó közleményeknek szenteltük. A 2008/4 számban közreadott hazai és külföldi szerzők által írott több tanulmánnyal emlékeztünk meg tragikusan fiatalon elhunyt kollegánkról, Lukovits Istvánról. Folytattuk az akadémiai székhelyek közlését, ebben az évben Blaskó Gábor rendes tag, Fülöp Ferenc és Zrinyi Miklós levelező tagok előadásait publikálva. Egy új „rovatot” is újtára indítottunk külföldön élt/élő jeles, kiemelkedő tudományos eredményeket elért magyar kémikusokról. Mindezzel bővíteni, színesíteni szeretnénk a magyar vegyészekről, s az általuk végzett kémiai kutatásokról lapunkból szerezhető információk körét.

A lap szerkesztősége és a magam nevében szeretném megköszönni a 3., illetve 4. szám vendégszerkesztőinek, Keglevich Györgynek és Biczó Gézának szakszerű, értékes munkáját.

Külön köszönet illeti László Istvánt, aki a Lukovits emlékszámába beküldött két angol nyelvű írás magyarra fordításának fáradságos munkáját, elhunyt kollegája iránti baráti gesztusként vállalta magára.

Ezúttal is szeretnék köszönetet mondani a benyújtott kéziratokat elbíráló valamennyi kollegánknak önzetlen és felelősségteljes munkájáért, felsorolva itt a 114. évfolyamban közzétett dolgozatok lektorait:

Antus Sándor, Bakos József, Barkács Katalin, Bánkuti Diána, Biczó Géza, Blaszó Marian, Braun Mihály, Czigány Tibor, Csámpai Antal, Császár Attila, Dibó Gábor, Erős István, Fogarasi Géza, Fülöp Ferenc, Farkas József, Gelencsér Éva, Hollósi Miklós, Horvai György, Inczédy János, Iván Béla, Jedlovsky Pál, Karger Kocsis József, Keszei Ernő, Király Zoltán, Klebovich Imre, Kollár László, Mandl József, Markó László, Mayer István, Nagy Ágnes, Nemes András, Patonay Tamás, Salgó András, Salma Imre, Simonyi Miklós, Surján Péter, Szalai Viktor, Torkos Kornél, Tyihák Ernő, Vékey Károly, Vértes Attila, Veszprémi Tamás.

Az egész magyar kémikus társadalom nevében köszönetem fejezem ki a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya és a Teva Magyarország Rt anyagi támogatásáért, amellyel a folyóirat megjelenítéséhez hozzájárultak, a közlemények szerzőinek, a lap előfizetőinek és olvasóinak a Magyar Kémiai Folyóirat iránti bizalmukért és elkötelezettségükért.

Sohár Pál főszerkesztő

In memoriam Lukovits István

Bärwalde, január 8, 1945



Lukovits István
1945-2007

Indiában úgy tartják, hogy a férfiember életének négy szakasza van: tanuló – családapa – erdei remete – öreg bölcs.

Apám egész életében tanult. Szüleitől jó nyelvérzéket, szorgalmat és pontosságot örökölt. Az ELTE vegyész szakán végzett 1969-ben, a biológiai tudományok kandidátusa 1973-ban, kémiai tudományok doktora 1995-ben. Ez az emlékszám az eredményeire épülő újabb tudományos közleményeket tartalmaz. A kémiai szerkezet és aktivitás közötti összefüggések vizsgálata és alkalmazása a gyógyszertervezéstől kezdve a korróziógátlók hatékonyságának vizsgálatáig mindig felfelbukkannak dolgozatai között*. Tomislav Živković és Nenad Trinajstić előadásai és cikkei nyomán alakult ki leginkább kedvelt témaköre, a kémiai gráfelmélet és az ezzel foglalkozó nemzetközi együttműködése – 30 év alatt sok publikációval a legjobb tudományos folyóiratokban. Erről mindig nagy lelkesedéssel beszélt és Nenad Trinajstić számolt be részletesen a megemlékezésében**. Az utóbbi években került sor a nanocsövekre való alkalmazásra, a Kekulé struktúrák, a konjugált áramkörök számának és aromásságuknak a vizsgálatára.

Érdeklődési körébe tartozott a néprajz, a zene, szeretett utazni, világot látni. Széleskörű műveltsége miatt gyakorlatilag mindenkivel szót tudott érteni.

A betegség iskoláját is kijárta. Annak ellenére, hogy súlyos betegséget, balesetet is átélt, nem volt beteges.

Viszont az utolsó, szenvedéssel járó betegség nem érte fölkészületlenül.

A tevékeny szeretet iskoláját is járta. Magányos emberek látogatása, segítségére szorulóknak támogatása szintén jellemző volt rá.

A családapa: 1969-től haláláig boldog házasságban élt. Két gyermeke mellett egy korán árvaságra jutott gyermeket is támogattak, nevelgettek a szüleim, akinek esküvőjén még örömszülők is voltak. Életének utolsó hónapjait bearanyozta kis unokájának születése. Egy régi munkatársa így emlékezett rá nekem írott levelében: „Ma is őrzöm Édesapja cikkeinek különlenyomatait. Kiemelkedő tudása ellenére nagyon szerény ember volt és barátjának tekintett gyengébb képességű embereket is. Így lehettem én is a közelében. Emlék ma már az is, amikor még Vácott laktak, többször kivittem őt oda Danuvia motorkerékpárommal.” Kollégái bármikor megkereshették kérdéseikkel, problémáikkal. Mindenkinek a legjobbat nyújtotta, együttműködésre, közös kutatómunkára mindig hajlandó volt, amit elvállalt, a legjobb tudása szerint végezte el. A disszertációját a Kémiai Kutató Központban készítő 40-50 doktorandusz bizton számíthatott segítségére, tudására. Tudományos társulati, testületi tagságai mellett a Budapest-pasaréti Római Katolikus Plébánia képviselőtestületének elnöki tisztségét is vállalta.

„Erdei remete” a szó szoros értelmében nem volt. De a „természet örök könyvét, melyben az Isten képe leírva vagyon”, nemcsak munkaidejében lapozgatta, hanem magashegyi kirándulásokkal, teljesítménytúrákkal, sziklamászó tanfolyammal is. Egyre nagyobb érdeklődéssel fordult a filozófia felé, bőséges tudásra és olvasottságra tett szert. Azt tervezte, hogy ha majd nyugdíjas lesz, kutatási témái mellett filozófiával fog foglalkozni.

Öreg bölcs: Öreg nem volt, viszont napról napra bölcsőbb igen. Egy-egy kínos szituációban elég felidézmem, hogy mit mondott volna, hogyan kezelte volna a problémát. Mivel meglehetősen hasonlítok hozzá, nem esik nehezemre úgy megnyilvánulni, ahogy ő tette volna. A probléma nem egy esetben békességgel megoldódott. Szeretetet tudott adni, és örömmel elfogadni, a békétlenség bántotta.

Lukovits István családja nevében köszönetet mondunk mindazoknak, akik tisztelték és szerették, azoknak, akik ennek az emlékszámunknak cikkeit írták, illetve azon munkálkodtak, hogy megjelenhessen. Emléke erősítsen mindenkit, hogy saját életének és tevékenységének idejét gyümölcsözően használja fel a maga és mások javára!

Lukovits Milán

* Majdnem teljes közleménylistája itt található: http://www.chemres.hu/ISCC/dosman/lukovits_publ.htm

**Itt olvasható: http://w3.chemres.hu/egyebek/In_Memoriam_LI.html

Kékedy László élete és munkássága

MAKKAY Ferenc^a és MAKKAY Klára^b

Babes-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,

^aAnalitikai Kémia Tanszék, ^bSzerves Kémia Tanszék

E-mail cím: fmakkay@freemail.hu,



Kékedy László
(1920-2004)

Az ember azt gondolja, hogy könnyű feladat olyan emberről írni, aki tanára, vezetője, irányítója, bizonyos fokig barátja volt, aki élete folyamán nevelői és tudományos kutatási munkájában széles körben elismert eredményeket ért el és ennek következtében tiszteletet és megbecsülést váltott ki mindazokból, akik ismerték. Azonban koránt sincs így. Annak ellenére, hogy több mint 50 éven át közvetlen közletről volt alkalmunk munkáját, az újra, korszerűre való törekvését, az erdélyi magyarnyelvű egyetemi oktatás magas színvonalra emeléséért kifejtett tevékenységét megfigyelni, nyomon követni és értékelni, igen nehéz megfelelő szavakat találni munkásságának, tevékenységének minden igényt kielégítő méltatására. Életpályája, egész élete sok küzdelmet jelentett, vállalta az ittmaradást és ezzel egyidejűleg a kisebbségi sors minden nehézségét és megpróbáltatásait. Tevékenysége minden területén igyekezett becsülettel helytállni és úgy gondoljuk, hogy ez teljes mértékben sikerült is neki.

Honnan is indult szép ívű életpályája? A Tisza és Iza folyók egyesülésénél, a magas hegyektől övezett gyönyörű völgyalápoláson fekvő, Nagy Lajos király által 1352-ben a máramarosi koronavárosok jogaiban részesített Máramarosszigetről. Pontosabban meghatározva, a város úgynevezett szigetkamrai negyedéből, ahol a Tiszán átívelő vasúti híd közelében valamikor egy sómalom működött, amelybe három sóban gazdag helység, Rónaszék, Aknasugatag és Aknaszlatina bányáiból szállították vasúton a kibányászott kősót feldolgozás végett. Ennek a hídnak a szomszédságában állott egy hosszú fehér ház a vasúti alkalmazottak részére, ahol a Zepecauer és a Kékedy család, a későbbi jeles kémikus, egyetemi professzor szülei és

anyai nagyszülei is laktak. Itt született a gyászos trianoni békediktátum évében, 1920 november 28.-án Kékedy Lajos vasúti tisztviselő és Zepecauer Mária első fiaként.

Tudott dolog, hogy a vasúti alkalmazottak gyakran kényesültek lakhelyüket változtatni. Ennek tulajdonítható, hogy elemi iskolai éveit, 1926-ban, a család virágosvölgyi lakhelyéhez legközelebb eső városban, Aranyosgyéresen kezdi el, majd Aknaszlatinán folytatja (1927-ben), ahol apai nagyszülei laktak, míg a következő két osztályt Gyergyóditró (1928) és Dicsőszentmárton (1929) iskoláiban végzi el. Érdekes megjegyezni, hogy az akkor már Csehszlovákiához tartozó Aknaszlatinán befejezett I. osztályról nem volt bizonyítványa, amit még doktori diplomája megszerzésekor is tréfálkozva emlegetett.

Középiskolai tanulmányait már „vándorlásmenetesen”, a nagyhírű nagyenyedi *Református Bethlen Kollégiumban* végzi 1930 és 1938 között, ahol – szavaival élve – minden jóra és szükségésre megtanítják, olyan alapos és biztos ismereteket kap, amelyekre a későbbiekben könnyen lehet építeni. Itt szerez érettségi diplomát is. Ezen kollégium internátusának lakójaként ismerkedett meg a bentlakás szomorúbb és vidámabb hétköznapjaival.

Egyetemi tanulmányait 1938-ban a *Kolozsvári I. Ferdinand Király Tudományegyetemen* kezdi el, ahol két évet végez, majd az 1940 augusztus 30.-i Bécsi Döntés után a régi nevét visszakapó *Ferenc József Tudományegyetemen*, ennek Matematika és Természettudományi Karának Kémia szakán folytatja. Erről az időszakról egyik későbbi írásában a következőképpen vall: „A negyvenes évek változásait követően ismét megindult a magyar nyelvű kémiaoktatás a kolozsvári egyetemen Imre Lajos, Szabó Zoltán, Vargha László tanszékvezető professzorok vezetésével. Valóban felszabadultan fogtunk hozzá tanulmányaink folytatásához, élveztük az anyanyelven való tanulás előnyeit, a vizsgázások közvetlenebb légkörét. A magyar szakterminológia elsajátítása, a magyar tudományos életbe való bekapcsolódás döntő jelentőségűvé vált,....”¹ Egyetemi tanulmányait 1942-ben fejezi be.

Az elért kiváló tanulmányi eredményeinek köszönhetően még ebben az évben kinevezik gyakornoknak az egyetem igényes és szigorú dr. Szabó Zoltán tanszékvezető professzor által vezetett Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékére. Ez a néhány év döntően határozta meg életpályája alakulását. Már 1944-ben megszerzi a vegyész-doktori címet. Doktori disszertációjának címe, melyet a tanszékvezető professzor irányításával készít el: „A duzzadás meghatározása a Poiseuille-formula alapján”, melyben a faszén duzzadásával foglalkozik. Az elért eredményeket 1949-ben közli.²

Tanszékén már 1945-ben egyetemi tanársegédnek léptetik elő és még ennek az évnek őszén egyetemi adjunktusi kinevezést kap a megalakult Kolozsvári Bolyai Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékére (a meglevő egyetemet ismét a románok sajátítják ki). Annak bemutatására, hogy mit is jelentett számára ez a hirtelen előléptetés, folytassuk a fentebb megszakított vallomásának idézését: „amidőn immár a Bolyai Egyetem megalapításával szinte közvetlenül az iskola padjaiból az egyetemi katedrára kerültünk. Itt elődeink nemes hagyatékára támaszkodva vállaltuk a Bolyai-örökséget, semmiből egy új világot teremteni. Ezt sok esetben szóról szóra kell érteni. Az új, immár ismét magyar nyelvű egyetemen szinte máról holnapra fel kellett szerelni a diáklaboratóriumokat, a diákok kezébe kísérleti eszközöket, vegyszereket kellett adni, hogy minél előbb beinduljon a korszerű egyetemi oktatás. Soha nem látott lázas munka kezdődött, sokat kellett tanulni, és sok olyasmit kellett csinálni, amiket eddig nem tanultunk, s amire nem tanítottak. De jó egy év alatt jól felszerelt diáklaboratóriumokat hoztunk létre, s csakhamar megjelentek az első – természetesen magyar nyelvű – laboratóriumi vezérfonalak, majd egyetemi kurzusok, később tankönyvek. A közös munka szorosra vonta a tanárok és a diákok kapcsolatát, s az egyetem hamarosan olyanná vált, amilyennek a középkori egyetemalapítók szánták ezt az intézményt: Universitas Magistrorum et Discipulorum, vagyis diákok és tanárok érdekközössége.”¹

A nagyon nehéz körülmények között folyó didaktikai szervezői tevékenység mellett nem hanyagolja el a tudományos kutatói munkát sem. Kezdetben a bórsavnyomok fotokolorimetriás meghatározásával foglalkozik, s az elért eredményeket később teszi közzé egy hazai tudományos folyóiratban.³ A karon folyó kutatói tevékenységről a következőképpen vélekedik: „A tanszékeken csakhamar beindult a tudományos kutatómunka is. A kémia tanszékek bekapcsolódtak az országos programokba, mint amilyen a hazai ásványvizek kémiai és radiológiai vizsgálata és feltérképezése, részt vettek a hazai gyógyszervegyészeti kutatásokban. A lassacskán beszerzett vagy házilag elkészített műszerekkel aktuális tudományos kérdések vizsgálatára is vállalkozhattunk. Ideológiai kötöttségektől jórészt mentesülve, eredményeink közlését viszonylag könnyen engedélyezték, s az akár hazai, akár külföldi folyóiratokban megjelent közleményeket a világ nagy szemle-folyóiratai, mint a *Chemisches Zentralblatt*, a *Chemical Abstracts* vagy a *Referativnii Zsurnal* recenzálták, s ezeken keresztül is a Bolyai Egyetem ismertté vált az egész világon.”¹ Azt, hogy milyen keserves munkával sikerült eredményeket elérni, csak az tudja, aki csinálta, mert az eredmények gyors eléréséhez szükséges műszerek beszerzése még az elkövetkező években is nehezen ment, így sok esetben a házilag készített eszközökre voltunk utalva. Ezen a téren is jeleskedett Kékedy László szellemes megoldásaival.

A következő évben, 1946-ban fontos esemény történik életében, feléségül veszi kolleganőjét dr. Kiss Erzsébetet. Házasságukból két gyermek született: László (1948, aki szintén vegyész, egyetemi docens) és Erzsébet (1952).

Szorgos és értékes tevékenységének eredményeként 1951-ben előléptetik tanszékén egyetemi előadótanárnak

(docensnek). Ebben a beosztásban a szervetlen minőségi és mennyiségi kémiai analízist oktatja. Annak érdekében, hogy diákjai számára a tananyag elsajátítását megkönnyítse, rövidesen megírja első egyetemi jegyzeteit.^{4,5} Ezeket az évek során még három további jegyzet követi, melyek közül az utolsó, román nyelvű,⁶ nyolc kiadást ért meg. Tudományos tevékenysége ekkor kezd nagyobb lendületet venni. A korszerű vizsgálati módszerek alkalmazásában érdeklődése először a J. Heyrovsky által bevezetett polarográfias vizsgálatok felé fordul és munkatársait, tanársegédeit is ezen a téren foglalkoztatja. Eredményeit több tudományos dolgozatban teszi közzé.^{pl.7}

Néhány év múlva újabb korszerű vizsgálati eljárás, a termoanalitikai módszerek alkalmazásának bevezetésén fáradozik. Termoanalitikai mérleg nem lévén, a didaktikai műhely segítségével megszerkeszti – elsőként Romániában – a termomérleget és munkatársaival komplex vegyületek termogravimetriás viselkedését tanulmányozza. Rövid időn belül differenciál termikus analízis végzésére szolgáló berendezést és mágneses szuszceptibilitás meghatározására alkalmas mérleget szerkeszt. Kutatási eredményeit különböző tudományos folyóiratokban közli.⁸

Az 1957-1958-as tanévtől bevezetik a Műszeres analízis nevű kurzust, melynek oktatását ugyancsak rá bízák, s így szeretett műszerei világában még jobban elmélyülhet.

1958-ban részt vesz és előadást tart a Magyar Kémikusok Kongresszusán, Budapesten.

Elismertsége egyre növekszik, a Bolyai Tudományegyetem meghatározó személyiségévé válik. Ennek tulajdonítható, hogy 1953-ban a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék vezetőjének, majd 1956-ban a Kémia Kar dékánjának nevezik ki, mely beosztásokkal járó feladatokat az egyetemnek a Babeş Egyetemmel való összevonásáig (1959, valóságban megszüntetéséig) látja el. Hogy miért is kellett a Bolyai Egyetemet, mint önálló intézetet megszüntetni, erre is részleges választ kapunk a már többször idézett írásából:¹ „A tanárok munkássága, didaktikai tevékenysége folytán az egyetem csakhamar túlnötte egy vidéki kis főiskola szintjét – aminek egyesek szánták –, s országosan ismert és elismert intézménnyé vált”. Ezt a megállapítást nem szükséges kommentálni!

A Bolyai Egyetemen megkezdett munka folytatódott a Babeş-Bolyai Tudományegyetemen, ahol ugyancsak a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken dolgozik, magyar nyelven tartja minőségi és mennyiségi analitikai kémiai előadásait. A műszeres analízist már csak román nyelven oktatják és ezt egy román kollegára bízák.

Tudományos tevékenységét a sokoldalúság jellemzi. Munkatársaival elektroanalitikai, fotokolorimetriai és klasszikus analitikai problémák egyidejű megoldásán fáradozik. Ennek során nempolarizálható külső elektródokkal végzett egyenáramú konduktometriával (melyhez szükséges berendezést házilag építik, s ez rengeteg időt és találmányosságot igényel), biamperometriával, coulombmetriával foglalkozik, a bizmut, tórium és cirkónium galeinnel történő fotometriás meghatározását, a galeinnek komplexometriás indikátorként való alkalmazását,

a xantogenátok újabb alkalmazási lehetőségeit, a nikkell gravimetriás, a bizmut, ólom és tórium komplexometriás, valamint a xantogenátok merkurimetriás és komplexometriás meghatározását tanulmányozza. Munkatársaival elvégzi a galein disszociációs állandóinak spektrofotometriás meghatározását. Kutatási eredményeit számos dolgozatban teszi közzé.⁹⁻¹¹ Hírveve, megbecsülése az egyesített egyetemen is gyorsan nő, ennek tulajdonítható, hogy 1961-ben a Kémia Kar dékánjának nevezik ki és ezt a tisztséget 1966-ig sikeresen látja el, a legtöbb kari alkalmazott megelégedésére.

1966-ban egy-hónapos tanulmányúton vesz részt a Szovjetunióban, ahol ellátogat Moszkva, Leningrád, Kijev és Kisinyov egyetemreire.

Az új, korszerű vizsgálati módszerek iránti érdeklődése, azok alkalmazására való törekvése nyilvánul meg abban a tényben, hogy 1964 őszén munkatársával egy új elektroanalitikai módszer, a kronopotenciometria segítségével vizsgálja az előkezelt platina, majd a grafittelektródok felületét. A szükséges felszerelést házilag igyekeznek biztosítani, de így a kísérleti eredmények nagyon nehezen születnek. A munkát nagymértékben megkönnyíti 1965 decemberében egy Radelkis-polarográf beszerzése, mely kronopotenciogramok felvételére is használható. Az elért eredményekről az 1966. júniusában Temesváron megtartott III. Köztársasági Kémiai Konferencián számol be. Később e berendezéssel ciklikus voltammetriás kísérleteket végez munkatársaival előkezelt platina elektródokon lejátszódó elektrokémiai folyamatok vizsgálatára. E vizsgálatok során jut el egy új módszer, a zérus áram melletti bipotenciometriás titrálások végpontjelzésének bevezetéséhez. 1969-ben megkapja a doktorátusvezetői jogot és doktorándusait is főleg ezen a területen foglalkoztatja. Eredményeit hazai és külföldi tudományos üléseken és konferenciákon, így pl. 1969-ben Csehszlovákiában analitikai, 1975-ben a Budapesten tartott Euroanalysis konferencián ismerteti, majd számos dolgozatban teszi közzé.¹²⁻¹⁴

Tudományos kutatásai mellett odaadással folytat didaktikai munkát is. 1969-ben megjelenik első egyetemi tankönyve román nyelven.¹⁵ Gyűjteményes kötetekben több műszeres analitikai problémával foglalkozó fejezetet ír.¹⁶

1971-ben egyetemi professzorrá nevezik ki. Ebben az időben doktoranduszainak száma állandóan növekszik. Őket a már fentebb ismertetett elektroanalitikai, főleg polarográfiás, zérus áram melletti bipotenciometriás, kronopotenciometriás és ciklikus voltammetriás vizsgálatok felé irányítja, emellett szerkezeti és kinetikai problémákkal is foglalkozik. Két újabb kutatási területe az elektrokémiai szenzorok és az analitikai adatok modern feldolgozási eljárása. Az elért eredményekről két tucat újabb publikáció készül.^{17,18} és két összefoglaló dolgozata is megjelenik.^{19,20} Élete folyamán közel száz tudományos dolgozatot közöl.

1974-ben DAAD-ösztöndíjjal 3 hónapos tanulmányúton vesz részt a Német Szövetségi Köztársaságban, ahol München, Freiburg, Heidelberg, Mainz, Bonn, Göttingen

és Hamburg egyetemlein az analitikai kémia oktatását és a kutatási tematikákat tanulmányozza.

1979-ben megjelenik a *Fejezetek a korszerű analitikai kémiából*²¹ című könyve, melyet 2003-ig újabb két román,^{22,23} és öt magyar nyelven írott könyve^{pl.24} (egy közülük az Akadémiai Kiadó gondozásában²⁵) követ. Utóbbiak közül kiemelendő a több magyarországi egyetemen is használt 3 kötetes "Műszeres analitikai kémia" című tankönyve.²⁶ 1981-ben egyeteme emeritus professzorává választják, ekként ismerve el munkájának eredményességét és jelentőségét. 1986-ban nyugállományba vonul, de 1987-ben megkapja a konzultáns professzor címet. Így nyugdíjaztatása után sem szűnik meg dolgozni, doktori dolgozatok irányítása és könyvei írása mellett az Erdélyi Múzeum Egyesület alapító, tiszteleti tagja, melynek keretében elsősorban tudomány-szervezési és tudomány-npszerűsítő feladatokat vállal. Míg ereje engedi, a Természettudományi és Matematikai Szakosztály elnöki tisztségét is betölti. Alapító tagja volt az Erdélyi Szépművészeti Céhnek és tiszteleti tagja az Ormos Zsigmond Társaságnak.

Élete folyamán három tudományos folyóirat szerkesztőbizottságának [Rev. Anal. Chem., (Tel Aviv); Studia „Babes-Bolyai Universitatis”, Series Chimia (Kolozsvár); Magyar Kémiai Folyóirat] tagja és főszerkesztője a Múzeumi Füzeteknek, Az Erdélyi Múzeum-Egyesület Term.-tud. és Mat. Oszt. Közleményeinek. Sorozatosan előadásokat tartott szabadegyetemen, több ismeretterjesztő cikket írt napilapokban és folyóiratokban.

Egész élete folyamán kifejtett didaktikai és tudományos tevékenységének elismeréseként 1998-ban a Magyar Tudományos Akadémia külső tagjává választotta. Székfoglalóját „Vizsgálatok az analitikai kémia köréből” címmel 1999. okt. 19.-én tartotta.

Befejezésül a Magyar Kémikusok Lapjában, 2004.március 24.-én bekövetkezett halála alkalmából megjelent nekrológból idézünk:²⁷ „Valódi egyetemi tanár, a kolozsvári Babes-Bolyai Tudományegyetem meghatározó egyénisége volt. Felelősségteljes oktatás-nevelés, tudományos elhivatottság, széles látókör, a tudományos haladással való szüntelen színvonalartás és a felsőoktatási intézményhez méltó emberi tartás jellemezte. Kiemelkedő eredményes tudományos szervezői tevékenysége, és a magyar szakmai nyelv ápolására irányuló törekvése.(...) Szorgalmazta a fiatalabb nemzedék bekapcsolódását a tudományos kutatásba és az anyanyelvű tudományművelésbe.”

Ezeket a szép szavakat azzal egészítenénk ki, hogy a diákokkal való kapcsolatában Igor Jevgenyevics Tamm Nobel-díjas elméleti fizikus útmutatásait tartotta szem előtt, aki szerint "A diákot nem szabad holmi üres zsáknak tekinteni, amelyet mindenféleképpen degeszre kell tölteni, hanem sokkal inkább fáklyának, amelyet lánggra kell lobbantani." Ehhez még annyit szeretnénk hozzátenni, hogy az erdélyi felsőoktatásnak sok ilyen tanárra, az itt élő magyaroknak pedig sok ilyen emberre volna szükségük kulturális és tudományos felemelkedésükhöz, életkörülményeik javulásához, magyarságuk megőrzéséhez.

Hivatkozások

- Kékedy, L. *Felsőfokú magyar nyelvű kémiaoktatás Kolozsváron*, A „125 éves a kolozsvári egyetem” c. könyvben, Szerkesztette: Cseke, P.; Hauer, M. KOMP-PRESS Kiadó, Kolozsvár, **1999**, 81-86.
- Szabó, Z.; Kékedy, L. *J. Phys. and Collod. Chem.* **1949**, *53*, 966-972.
- Soos, I.; Kékedy, L. *Stud. și cerc. științ. (Cluj)*, **1951**, 56-63.
- Kékedy, L. *Bevezetés a kémiai analízisbe. Mennyiségi analízis*, Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, **1953**. Lito.
- Kékedy, L. *Bevezetés a kémiai analízisbe. Minőségi analízis*, Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, **1954**. Lito.
- Kékedy, L.; Muzsnay, Cs. *Caiet de lucrări practice de chimie analitică cantitativă*, Babes-Bolyai Tudományegyetem, I-VIII. kiadás, **1970-1991**. Lito.
- Kékedy, L.; Mánok, F.; Albu, J. *Stud. și cerc. chim.*, **1956**, *7*, 61-67.
- a.) Kékedy, L.; Kröbl, P.; Szurkos, Á.; Kékedy, E. *Stud. Univ. Babeș et Bolyai*, *Chemia*, **1958**, 99-110. b.) Kékedy, L.; Szurkos, Á.; Kröbl, P.; Kékedy, E. *Stud. și cerc. chim.*, **1958**, *9*, 79-89. c.) Kékedy, L.; Szurkos, Á.; Kékedy, E.; Kröbl, P. *Stud. și cerc. chim.*, **1958**, *9*, 91-100. d.) Kékedy, L.; Makkay, F.; Kékedy, E. *Stud. Univ. Babeș-Bolyai*, *Chem.*, **1959**, 41-56.
- a.) Kékedy, L.; Muzsnay, Cs. *Acta chim. Hung.*, **1962**, *27*, 21-30. b.) Kékedy, L.; Muzsnay, Cs. *Z. Analyt. Chem.*, **1964**, *199*, 340-348. c.) Kékedy, L.; Muzsnay, Cs. *Rev. Roum. Chim.*, **1965**, *10*, 1285-1294.
- Kékedy, L.; Balogh, G. *Stud. Univ. Babeș-Bolyai*, *Chem.*, **1963**, *8(1)*, 205-206.
- a.) Kékedy, L.; Makkay, F.) *Stud. Univ. Babeș-Bolyai*, *Chemia*, **1962**, *7(1)*, 135-138. b.) Kékedy, L.; Makkay, F. *Stud. Univ. Babeș-Bolyai*, *Chem.*, **1962**, *7(1)*, 139-144. c.) Kékedy, L.; Makkay, F. *Stud. Univ. Babeș-Bolyai*, *Chem.*, **1964**, *9(2)*, 55-62.
- a.) Kékedy, L.; Makkay, F. *Rev. Roum. Chim.*, **1968**, *13*, 739-753. b.) Kékedy, L.; Makkay, F. *Rev. Roum. Chim.*, **1969**, *14*, 605-612. c.) Kékedy, L.; Makkay, F.; Rus, M. *Rev. Roum. Chim.*, **1972**, *16*, 221-234.
- Kékedy, L.; Makkay, F. *Talanta*, **1969**, *16*, 1212-1217.
- Kékedy, L.; Makkay, F. *Rev. Roum. Chim.*, **1973**, *18*, 717-722.
- Kékedy, L. *Analiză fizico-chimică* (Műszeres analízis), Didaktikai és Pedagógiai Kiadó, Bukarest, **1969**.
- a.) Kékedy, L. *Analiza coulometrică* (Coulombmetria), *In Metode fizice de analiză în chimie analitică* (Az analitikai kémia fizikai módszerei), Bukarest, **1970**, 217-251. b.) Kékedy, L. *Chronopotentiometrie* (Kronopotenciometria), *In Metode fizice de analiză în chimie analitică* (Az analitikai kémia fizikai módszerei), Bukarest, **1970**, 252-295.
- a.) Kékedy, L.; Popescu, A. *Talanta*, **1975**, *22*, 135-142. b.) Kékedy, L.; Ney, P. *Talanta*, **1975**, *22*, 478-480. c.) Kékedy, L.; Șerban, M. *Rev. Roum. Chim.*, **1977**, *22*, 633-638. d.) Kékedy, L.; Kormos, F. *Talanta*, **1979**, *26*, 584-586
- Kékedy, L.; Olariu, M.; Kormos, F. *Analysis* (Paris), **1982**, *10*, 288-291.
- Kékedy, L. *New trends in bipotentiometry*, *Reviews In Anal. Chem.*, **1975**, *3*, 27-73.
- Kékedy, L. *The application of electrode surface treatment in analytical titrimetry*, *Surface Technology* (London), **1976**, *4*, 269-275.
- Kékedy, L. *Fejezetek a korszerű analitikai kémiából*, Dacia Könyvkiadó Kolozsvár, **1979**.
- Kékedy, L. *Chimie analitică calitativă* (Minőségi analitikai kémia), Scrisul Românesc Kiadó, Craiova, 1982.
- Kékedy, L. *Senzori electrochimici metalici și ionselectivi* (Fém- és ionszelektív elektrokémiai szenzorok) A Román Tudományos Akadémia Kiadója, Bukarest, **1987**.
- Kékedy, L. *Térfogatós analitikai kémia*, Dacia Könyvkiadó, Kolozsvár, **1986**.
- Kékedy, L. *Gázszenzorok A kémia újabb eredményei*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1983**, *56*, 286-465.
- a.) Kékedy, L. *Műszeres analitikai kémia. Válogatott fejezetek*. I. Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, **1995**. b.) Kékedy, L.; Kékedy Nagy, L. *Műszeres analitikai kémia. Válogatott fejezetek*. II-III. Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, **1998**, **2003**.
- Tóth Klára: *Kékedy László 1920-2004, Magyar Kémikusok Lapja*, **2004**, *59*, 188.

Biography and career of professor László Kékedy

Professor László Kékedy was born on 28th November 1920 in Máramarosziget, as the first-born of the railway employee Lajos Kékedy and Mária Zepecauer.

Due to the fact that his father was often transferred, he went to primary school in several places. The grammar school he graduated in the famous Presbyterian Bethlen College in Nagyenyed between 1930 and 1938, where he gained a profound knowledge.

He started his university studies in the year 1938 in Kolozsvár at the Faculty of Mathematics and Natural Sciences. After he graduated in 1942, he was engaged as an assistant at the Faculty of Inorganic and Analytical Chemistry. He took his PhD degree in 1944. The results of the dissertation were published in 1949.²

In the year 1951 he was promoted to docens. In this quality he presented a course of inorganic analysis. In addition to the didactic activity, he published the results of his research in the field of analytical chemistry, paying a special attention first to the methods of the polarography, thereafter to the thermoanalytical methods, designing the first thermo-balance in Roumania.

In the year 1953 he was named as head of Department of the Inorganic and Analytical Chemistry and in 1956 dean of the Faculty of Chemistry.

He accomplished a versatile scientific activity in the field of analytical chemistry. So he had a special interest in resolving problems of electroanalysis, photocolormetry and the classical analytical chemistry as well.

After the union of the universities in 1959, he continued his career as teacher of the new generations, being promoted as dean at the Babes-Bolyai University in the year 1961. In 1971 he was qualified as a professor.

He was susceptible to the new results, applying in his practice the recent developed methods of the biamperometry, coulombmetry and complexometry.

In the year 1969 he obtained the right to conduct the PhD school in his department and therefore generations of PhD students performed their research directed by professor Kékedy in the field of cronopotentiometry, voltametry, bipotentiometry.

In the year 1969 he published his first manual,¹⁵ followed by several other books in 1979²¹, and 2003²²⁻²⁵. It is worth mentioning that the book in three volumes entitled “Instrumental analytical chemistry” was used as a manual in several universities in Hungary as well. As a result of his scientific activity he published almost one hundred articles.

During his life, he took part in the editorial board of three reviews [Rev. Anal. Chem., (Tel Aviv); Studia „Babes-Bolyai Universitatis”, Series Chimia (Cluj); Magyar Kémiai Folyóirat] and he was the editor chief of the “Múzeumi Füzetek”, the publication of the Transylvanian Museum Society, the scientific and cultural society of the hungarian community in Transylvania.

As a recognition of his activity, in 1981 he was granted the title of professor emeritus, while in the year 1998 he was elected associate member of the Hungarian Academy. After his retirement in 1986 he did not suspend his scientific activity until he deceased on the 24th March 2004.

A molekula-transzform, a molekulák hasonlóságának mérőszáma

NÁRAY-SZABÓ Gábor^{a,b,**}

^aMagyar Tudományos Akadémia Könyvtára, Arany János u. 1, 1051 Budapest, Magyarország

^bELTE TTK Kémiai Intézet, Pázmány Péter sétány 1A, 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A molekulák hasonlósága egyre nagyobb figyelmet kelt az elméleti kémiában, különösen a számítógépes molekulatervezésben.¹ A molekuláris hasonlóság kvantitatív meghatározására számos mérőszámot dolgoztak ki, ezek közül az egyik a molekulatranszform.² A számítógépes molekula-tervezésben először Soltzberg és Wilkins javasolták az alkalmazását,² majd ezt többen is követték mind a mai napig.³⁻⁷ Sűrített formában tartalmazza a molekula térszerkezetére vonatkozó valamennyi információt, ugyanakkor – egyváltozós függvény lévén – matematikai kezelése lényegesen egyszerűbb, mint pl. az elektronsűrűségek átfedésére alapozott Carbó-féle hasonlósági index.⁸

Az alábbiakban egy korábbi publikációnk⁵ eredményeit felhasználva a molekulatranszform egyszerűsített – topológiai – definícióját alkalmazzuk a molekulák hasonlóságának kvantitatív jellemzésére, így a molekula szerkezeti képletéből kiindulva, gyorsan elvégezhetjük az összehasonlítást. Jelen közleményben azt vizsgáljuk, hogy a hasonlóknak talált molekulák mely tulajdonságai állnak közel egymáshoz, valamint azt, hogy a molekulatranszform alapján definiált molekuláris hasonlósági index mennyire tekinthető univerzális mérőszámnak. Vizsgálataink néhány fizikai állandóra (forráspont, olvadáspont, sűrűség, törésmutató), néhány különböző típusú farmakológiai aktivitásra, valamint a kristályszerkezetben kialakuló molekuláris illeszkedésre terjednek ki.

2. Definíciók

Ha röntgen- vagy elektronsugárzást bocsátunk egy anyagi rendszerre, ez szóródik az atomokon. A szórt sugárzás erősségének térbeli eloszlását a kísérleti úton (pl. elektrondiffrakcióval) is meghatározható $I(s)$ molekula-transzform írja le, mely a következőképpen számítható ki

$$I(s) = K \sum_{i < j} f_i f_j \int P_{ij}(r) \sin(sr) / sr \, dr \quad (1)$$

ahol K állandó, f_i és f_j a véges és gömbszerűnek feltételezett i -edik és j -edik atomon lejátszódó szórás irányfüggését jellemző formafaktorok, $P_{ij}(r)$ valószínűségi eloszlásfüggvény, mely leírja az i és j atom távolságának a molekula rezgése következtében fellépő változását. $s = 4\pi\lambda \sin(\theta/2)$, ahol λ az elhajlított elektronsugár hullámhossza, θ az elhajlás szöge. Ha $K=1$ és $P_{ij}(r) = \delta(r-r_{ij})$, vagyis az atommagok rögzítettek, a következő egyszerűsített képlethez jutunk ($x = sr_{ij}$)

$$I(s) = K \sum_{i < j} f_i f_j \sin x / x \quad (2)$$

A molekulatranszform topológiai alakját akkor kapjuk, ha r_{ij} a molekula szerkezeti képletében az i -edik és j -edik atomot elválasztó kötések legkisebb számát jelenti. Közvetlen kötésben lévő (pl. egy benzolgyűrűben egymáshoz képest *orto* helyzetű) atomok topológiai távolsága értelemszerűen 1, a *meta* és *para* pozícióban lévő atomok topológiai távolsága 2, illetve 3.

Az egyedi atomokra jellemző formafaktorok helyett a (2) képletben más mennyiség, pl. a magtöltésszám vagy egyéb származtatott atomi tulajdonság is szerepelhet, ami lehetőséget ad arra, hogy különböző típusú molekuláris tulajdonságok esetében különböző hasonlósági indexet használjunk. Valószínű például, hogy a molekula töltéseloszlását egyetlen számmal leíró dipólusnyomaték és a molekuláris hasonlóság összefüggése könnyebben felismerhető, ha f_i -t a atomi nettó töltéssel helyettesítjük. Az alábbiakban minden esetben f_i helyett Z_i -t, az i -edik atom magtöltésszámát használjuk a (2) egyenletben.

Az a és b molekula hasonlóságát a molekulatranszformok átfedéséből határozhatjuk meg

$$N_{ab}^2 = \int I_a(s) I_b(s) \, ds \quad (3)$$

Ebből a hasonlósági index Carbó nyomán⁸ a következő

$$R_{ab}^C = N_{ab}^2 / N_{aa} N_{bb} \quad (4)$$

Hodgkin és Richards⁹ az alábbi kifejezést javasolta

$$R_{ab}^H = 2N_{ab}^2 / (N_{aa}^2 + N_{bb}^2) \quad (5)$$

Egy korábbi munkánkban³ pedig egy másik képlet szerepel

$$(R_{ab}^G)^2 = \int [I_a(s) - I_b(s)]^2 \, ds \quad (6)$$

A (4), (5) és (6) képletekkel definiált hasonlósági indexek szoros korrelációban vannak egymással,⁵ könnyen belátható, hogy $(R_{ab}^G)^2 = 2(1 - R_{ab}^C)$.

Jelentősen megkönnyíti és felgyorsítja az számszerű összehasonlítást, hogy R_{ab}^C zárt alakban kiszámítható, miután

$$N_{ab}^2 = \sum_{i < j(a)} \sum_{k < l(b)} f_i^a f_j^a f_k^b f_l^b g_{ab}(D_{ij}^a, D_{kl}^b) \quad (7)$$

ahol

$$g_{ab}(D_{ij}^a, D_{kl}^b) = 1/2\pi [\max(D_{ij}^a, D_{kl}^b)]^{-1} \quad (8)$$

A fenti definíciók alapján két molekula annál jobban hasonlít

* Telefon: 311-4230, fax: 331-6954, drótposta: naraysza@chem.elte.hu

** Néhai Lukovits Istvánnak ajánlom ezt a munkát.

§ Az angol "molecular transform" magyar megfelelőjét a SZTAKI Szótárból (<http://szotar.sztaki.hu/index.hu.jhtml>) vettük át.

egymáshoz, minél közelebb van R_{ab}^C és R_{ab}^H az egyhez, illetve R_{ab}^G a nullához.

3. Eredmények és diszkusszió

A molekulák hasonlóságát akkor érdemes számszerűen kifejezni, ha feltételezhetjük, hogy hasonló molekulák fizikai és kémiai tulajdonságai is hasonlóak egymáshoz. Az alábbiakban megmutatjuk, hogy a molekulatranszformok átfedése, mint hasonlósági kritérium alapján ez a feltételezés bizonyos mértékben teljesül, azonban különböző tulajdonságok esetében különböző mértékben.

3.1. Fizikai állandók

A hasonlóságot azonos alapvázal rendelkező, különböző funkciós csoporttal szubsztituált molekulák halmazában vizsgáltuk. Minden molekulacsaládból kiválasztottunk egy vezérmolekulát, melyet 0-val jelölünk, és kiszámítottuk a család tagjainak hasonlósági indexét a (4) képlet szerint (R_{0a}^C) ehhez a vezérmolekulához viszonyítva. Azt vizsgáltuk, mennyire lehet sorba rendezni a többi molekula adott tulajdonságát R_{0a}^C függvényében, vagyis milyen szoros a korreláció a kétféle mennyiség között.

Szubsztituált alifás alkoholok esetében működik a legjobban a módszer. A forráspont, az olvadáspont, a sűrűség és a törésmutató esetében jól leírható e mennyiségek változása a metanolhoz viszonyított hasonlósági index függvényében, 1. a (9) egyenletet és az 1. táblázatot.

$$P = aR_{0a}^C + b \quad (9)$$

1. Táblázat. Alifás alkoholok fizikai és biológiai tulajdonságainak függése a metanolhoz viszonyított hasonlósági indextől: a (9) regressziós egyenlet együtthatói (a és b), a korrelációs együttható (r) és az összehasonlított molekulák száma (n). IGC: a *Tetrahymena Pyriformis* növekedését 50 %-ban gátló koncentráció, LC: a *Pymphales pyriformis* számára halálos adag 50 %-a, PC: a *Madison 517* gombával szemben kifejtett mérgező hatás, LIP: a lipoxigenáz enzimre kifejtett gátló koncentráció, SHL: a birkamáj észteráz enzimre kifejtett gátló koncentráció. Számszerű adatokat 1. korábbi munkánkban.⁵

Tulajdonság	a	b	r	n
forráspont	-1092	1063	-0,9473	29
olvadáspont	-625,1	610,7	-0,8446	16
sűrűség	-0,2373	0,2397	-0,8230	29
törésmutató	-0,4251	0,4664	-0,9458	29
IGC	-26,52	26,27	-0,9947	12
LC	-28,94	28,86	-0,9956	12
PC	-25,48	24,98	-0,9862	19
LIP	-24,06	23,82	-0,9555	11
SHL	-19,64	19,49	-0,9010	13

Nem meglepő, hogy az olvadáspont és a sűrűség esetében gyengébb a korreláció, ezeket a mennyiségeket ugyanis jelentős mértékben az illető anyag kristályszerkezete határozza meg, mely bonyolult módon függ az egyes molekulák szerkezetétől.

Szubsztituált fenolok esetében nincs korreláció az olvadáspont és törésmutató, valamint a hasonlósági index között (1. a 2. táblázatot). Lehetséges, hogy ez a molekulák között kristályos fázisban kialakuló, esetenként meglehetősen bonyolult hidrogénhidás szerkezeteknek tudható be, melyek hatása csak rejtett módon jelentkezik a fizikai tulajdonságok kialakításában.

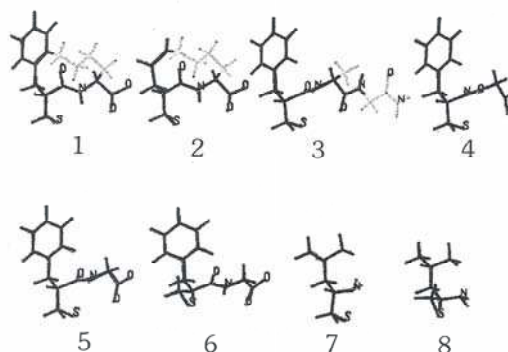
2. Táblázat. Szubsztituált fenolok fizikai és biológiai tulajdonságainak függése a fenolhoz viszonyított hasonlósági indextől: a (9) regressziós egyenlet együtthatói (a és b), a korrelációs együttható (r) és az összehasonlított molekulák száma (n). AC: akut toxicitás, HA: hemolitikus aktivitás, AA: baktériumölő hatás. Számszerű adatokat 1. korábbi munkánkban.⁵

Tulajdonság	a	b	r	n
forráspont	337,1	-3,72	0,8120	20
olvadáspont	-199,1	59,15	-0,2485	22
törésmutató	0,0949	0,0179	0,2365	14
AC	-5,75	3,31	-0,8136	25
HA	-15,37	21,90	-0,7934	25
AA	-16,77	23,54	-0,8391	25

3.2. Biológiai aktivitás

A molekulák hasonlóságát jellemző mérőszámok használata elsősorban a kvantitatív hatás-szerkezet összefüggések felismerését célozza. Szubsztituált alkoholok esetében az 1. táblázat tanúsága szerint szoros korreláció figyelhető meg a metanolhoz viszonyított hasonlósági index és több, eltérő jellegű biológiai hatás között. Szubsztituált fenolok esetében gyengébb, de mégis felismerhető a korreláció (1. 2. táblázat), ezzel szemben szubsztituált acetilén-szulfon származékok gombaölő hatása nem állítható párhuzamba a hasonlósági indexszel.

Az 1. ábrán látható a termolizin enzim néhány, rokon szerkezetű gátló molekulája, melyekre Boháček és Martin végzett kvantitatív hatás-szerkezet vizsgálatokat.¹⁰ Az ábrán 1-gyel



1. Ábra. A termolizin néhány inhibitora.¹⁰ A hipotetikus aktív fragmenst vastag vonallal jelöltük.

jelölt vezérmolekulához viszonyított hasonlósági index és az aktivitás (ΔK_{ia}) között kapcsolatot teremtő, regressziós egyenlet állandóit a 3. táblázatban tüntettük fel.

3. Táblázat. Termolizin működését gátló molekulák hasonlósága és aktivitása közötti összefüggés. A (9) regressziós egyenlet együtthatói (a és b), a korrelációs együttható (r) és az összehasonlított molekulák száma (n).

modell	a	b	r	n
teljes molekula	5,68	1,75	0,6867	7
aktív fragmens	6,91	1,74	0,7993	7

A korreláció lényegesen javul, ha nem az egész molekulát, hanem csak a hatásért felelős részletét (aktív fragmens, az 1. ábrán vastagítva) vesszük figyelembe a hasonlósági index számításánál.

Utolsó példánk szubsztituált benzamidin származékok tripszinre kifejtett gátló hatására vonatkozik.¹¹ A molekulák körül kialakuló elektrosztatikus potenciál-mintázat alapján a szubsztituenseket két csoportra oszthatjuk. Az egyikben (3-Me, 3-OH, 3-OMe, 3-OEt, 4-Me, 4-NH₂, 4-OH, 4-OMe, 4-OEt) a szubsztituens körül pozitív potenciál alakul ki, míg a másikban (3-NO₂, 3-COMe, 3-COOMe, 3-CONHMe, 4-NO₂, 4-COMe, 4-COOMe, 4-COOEt, 4-CONHMe) a potenciál legalábbis részben negatív annak ellenére, hogy az egész molekula egységnyi pozitív töltést hordoz. Azt találtuk, hogy két kivétellel (3-OMe és 4-OEt) az I csoportba tartozó molekulák kötődési állandója, $pK_i > 4,2$, míg a II csoportba tartozó molekulák esetében egy kivétellel (3-COMe) $pK_i < 4,2$.

A (3) és (4) egyenletben definiált R_{ab}^C hasonlósági index segítségével alátámasztható a fenti felosztás. Ha ugyanis két molekula azonos csoportba tartozik, $R_{ab}^C < 0,5$ (az I csoportban 21 lehetséges párból 1, a II csoportban 66 lehetséges párból 10 kivételével), ha viszont különböző csoportba tartoznak, a 84 lehetséges párból 15 kivételével $R_{ab}^C > 0,5$. Két molekula hasonlósága tehát abban nyilvánul meg, hogy a szubsztituens körül kialakuló elektrosztatikus potenciál-mintázatuk hasonló-e vagy sem. Ha igen, hasonló a tripszin-gátló hatásuk, ha nem ez a hatás eltérő. A csoportosítás visszatükröződik a hasonlósági indexből is.

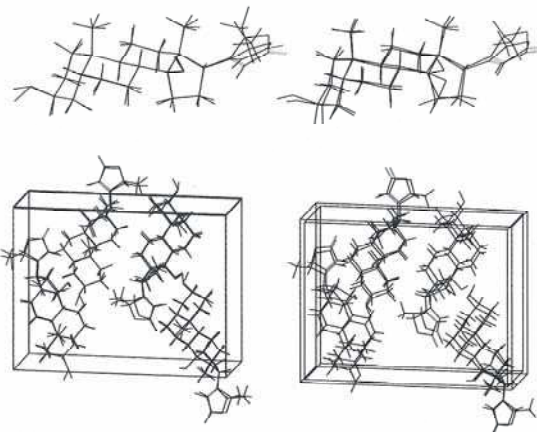
3.3. Illeszkedés kristályokban

A molekulák illeszkedésében fellelhető hasonló vonások különböző kristályos szerkezetekben jól nyomon követhetők a Kálmán és társai által javasolt *izostrukturális index* alapján.¹² Ha összevetjük az A és a B elemi cellát, az index az alábbi képlettel határozható meg

$$I_{AB}(n) = 100[|\sum(\Delta r_{AB}^i)^2/n|^{1/2} - 1] \quad (10)$$

Δr_{AB}^i a kristálytani aszimmetrikus egység megfelelő molekuláihoz tartozó i -edik, A és B nem-hidrogén atom alkotta pár frakcionált koordinátákban mért távolságát jelenti. A az egyik, B a másik elemi cellában helyezkedik el. Az összegezés egy tetszés szerint definiált molekularészlet atompárjaira vagy akár az elemi cellában lévő összes atompárra terjedhet ki, n az összehasonlított atompárok száma. Akkor nagyobb az elemi cellák hasonlósága, ha kisebb I_{AB} .

Néhány kardiótóniás hatású szteroidmolekula esetében kimutattuk,¹³ hogy az izostrukturális index és a molekulatranszformmal definiált hasonlósági index



2. Ábra. Kardiótóniás szteroid származékok szuperpozíciója. Fent: izolált molekulák, lent: elemi cellák a kristályban. Balra: 21R- és 21S-metildigitoxigenin ($R_{ab}^G=5,37$; $I_{AB}=-83,9$), jobbra digirezigenin és 21S-metildigitoxigenin ($R_{ab}^G=20,4$; $I_{AB}=62,5$).

viszonylag jó korrelációban van egymással, minél közelebb van R_{ab}^G a nullához, annál nagyobb I_{AB} :

$$I_{AB} = -1,265R_{ab}^G + 88,9 \quad (11)$$

A korrelációs együttható, $r=0,7935$, az összehasonlított molekulák száma 10.

A fentiek alapján megállapítható, hogy (legalábbis a vizsgált vegyületek körében) hasonló molekulák hasonló elemi cellákat alakítanak ki a kristályban. Ez jól követhető a 2. ábrán, ahol két hasonló szteroid-pár molekuláját és kristályos fázisban kialakuló elemi celláját hasonlíthatjuk össze. A 21R- és 21S-metildigitoxigenin molekulája meglehetősen hasonló egymáshoz, ezzel párhuzamosan az elemi cellák is hasonlóak. A digirezigenin és 21S-metildigitoxigenin alkotta pár esetében a molekulák kevésbé hasonlítanak egymásra, ezzel párhuzamosan az elemi cellák is szemmel láthatóan jobban eltérnek egymástól.

4. Következtetések

A molekulatranszform alkalmas arra, hogy kvantitatív formában kifejezze a molekulák hasonlóságát. Különböző tulajdonságok és különböző molekulatípusok esetében eltérő sikerrel alkalmazható. Azokban az esetekben hasznos, melyekben más módszer nem áll rendelkezésre a hasonlóság kifejezésére. Ilyen például a molekulák illeszkedése a kristályos fázisban, melynek függése az egyedül álló molekula szerkezetétől más módszerrel nehezen követhető (l. a 2. ábrát).

Hivatkozások

1. Carbó-Dorca, R.; Mezey, P.G. *Fundamentals of Molecular Similarity*, Springer: Berlin, 2001.
2. Soltzberg, L.J.; Wilkins, C.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 439-443.
3. Gabányi, Z.; Surján, P.R.; Náray-Szabó, G. *Eur. Med. Chem.* **1982**, *17*, 307-311.
4. King, J.W.; Kassel, R.J. *Int. J. Quant. Chem. Quant. Biol. Symp.* **1991**, *18*, 289-297.

5. Csorvássy, I.; Tózsér, L.; Kárpáti, L.; Náray-Szabó, G. *J. Math. Chem.* **1993**, *13*, 343-357.
6. Schuur, J.; Selzer, P.; Gasteiger, J. *J. Chem. Inf. Model.* **1996**, *36*, 334-344.
7. Molnar, S.P.; King, J.W. *Int. J. Quant. Chem.* **2001**, *85*, 662-675.
8. Carbó, R.L.; Arnau, M. *Int. J. Quant. Chem.*, **1980**, *17*, 1185-1189.
9. Hodgkin, E.E.; Richards, W.G. *Int. J. Quant. Chem. Quant. Biol. Symp.* **1987**, *14*, 105-110.
10. Bohacek, R.S.; McMartin, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5560-5571.
11. Náray-Szabó, G. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1986**, *134*, 401-409.
12. Kálmán, A.; Párkányi, L.; Argay, G. *Acta Cryst.* **1993**, *B49*, 1039-1049.
13. Náray-Szabó, G.; Harmat, V. *MATCH Comm. Math. Comp. Chem.* **1997**, *35*, 29-40.

The molecular transform as a similarity measure

We call the attention to the experimentally measurable molecular transform as a basis for the quantitative description of molecular similarity. Simplified topological forms can be derived, which allows to calculate various metric distances between molecular transforms very rapidly. Such distances can be used for defining

various groups of molecules possessing similar physical, chemical or pharmacological properties. One of the interesting applications is crystal isostructurality, where unit cells and asymmetric units can be compared quantitatively and some general rules for crystal packing can be derived.

Iterációs kvantumkémiai módszerek konvergenciatulajdonságairól

SURJÁN Péter*

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémia Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32

1. Prológus

Az a tudományterület, amelyen Lukovits István munkásságának nagyobbik részét kifejtette, a kvantumkémia, csaknem mindig iterációs jellegű matematikai módszereket alkalmaz: bonyolult egyenleteinek megoldása általában nem írható fel zárt alakban. Ezért szeretettel ajánlom az alábbi kis összefoglalót Lukovits Pista emlékének, akivel éveken keresztül dolgoztam egy kutatóintézeti szobában, ahol sokat tanultam bölcsességéből, nyugalmaiból, az élet dolgainak kritikus, de megértő szemléletéből, a jó és a rossz éles szétválasztásából, valamint dolgozó szerénységéből. Váratlan halála mindnyájunkat megdöbbentett, itthon és külföldön egyaránt – jelenléte azóta is sokunknak hiányzik. *Requiescat in pacem.*

2. Bevezetés: iterációs eljárások a kvantumkémiaiában

A kvantumkémia alapmódszere a Hartree-Fock modellen alapul, amely az elektronok kölcsönhatását átlagosan veszi figyelembe. Ennek megfelelően az effektív egyelektron operátor függ a megoldástól, ezért ezt a modellt csak önkonzisztensen, iteratív módon lehet megoldani. Ugyanez vonatkozik a sűrűségfüggvény elméletben praktikusá vált eljárásra: a Kohn-Sham módszerre is.

A Hartree-Fock közelítésen túlmenve, figyelembe kell venni az elektronok korrelált mozgását. Erre a célra napjaink standardja a csatolt klaszter eljárás, amelyben a keresett hullámfüggvényt a

$$|\Psi\rangle = e^T |0\rangle$$

exponenciális Ansatz-cal parametrizáljuk, így az egyenletek nemlineárisakká válnak, amelyeket megint csak iteratív módon lehet megoldani. Több okból kevésbé népszerű, de végső fokon ugyanoda vezető eljárás a korreláció figyelembe vételére a konfigurációs kölcsönhatás módszere. Ez lineáris mátrix-sajátértékegyenletre vezet ugyan, de a mátrixok mérete olyan hatalmas (praktikusan több száz millió; elvben végtelen), hogy a sajátértékek megkeresése csak Lánosz-típusú iteratív módszerekkel lehetséges.

Bonyolultabb problémák esetén célszerű a kvantummechanika alapegyenletét, a (lineáris) Schrödinger-egyenletet átfogalmazni. Az egyik fontos átfogalmazás az úgynevezett Bloch-egyenlet, amelynek alakja

$$\hat{H}\hat{\Omega} = \hat{\Omega}\hat{H}\hat{\Omega}$$

ahol \hat{H} a Hamilton-operátor, $\hat{\Omega}$ pedig a keresett hullámoperátor. Ez az az operátor, amelyik egy tetszőleges

közelítő hullámfüggvényt áttranszformál a Schrödinger egyenlet egzakt megoldásába. A Bloch egyenlet szembeötlően nem lineáris, tehát, ha egyáltalán megoldható, csak iteratív módon lehet meg. Eredményre vezethet például az alábbi algoritmus:

$$\Omega' = \Omega + \eta(1 - \Omega)H\Omega, \quad (1)$$

ahol η egy alkalmas iterációs paraméter, amely csak az iteráció menetét befolyásolja, a fixpont értékét nem. Ugyanilyen alakú egyenletnek tesz eleget a Hartree-Fock elméletben belül ortogonális bázisban a P sűrűségmátrix:

$$FP = PFP$$

ahol F az effektív egyrészeske-kölcsönhatást tartalmazó Fock-mátrix.

A kvantummechanika egyik, esztétikailag és praktikusán egyaránt kiemelkedő formalizmusa a perturbációszámítás – ez az a terület, amelyen Lukovits Istvánnal írt két közös publikációnk^{1,2} született. Jóllehet ez a formalizmus arra irányul, hogy rendről rendre explicit egyenleteket adjon meg az energia (sajátérték) és a hullámfüggvény (sajátfüggvény) korrekcióira, a rendek egymásból következése könnyen megfogalmazható egy meglepően bonyolult (nem Markovi) iterációs feladatként.

Nemcsak matematikai megfontolások vezethetnek iterációval megoldható nemlineáris feladatokra. Ha elgondoljuk, hogy egy molekula polarizálja a környezetét, és ez a környezet visszahat a molekulára, az oldószerbe ágyazott molekula Hamilton-operátora függ a molekulát leíró sajátfüggvénytől, tehát a Schrödinger-egyenlet nemlineárisává válik.

A fenti néhány probléma felsorolásával mindössze azt kívántuk illusztrálni, hogy az iterációs módszerek alkalmazása nélkülözhetetlen a kvantumkémiaiában.

3. Iterációs eljárások stabilitásvizsgálata

Az iterációk konvergenciájának kérdése általában rendkívül összetett. Némileg könnyebben vizsgálható az a kérdés, hogy ha egy iterációs eljárásnak van fixpontja, és ennek a fixpontnak a közvetlen környezetéből indítjuk az eljárást, vajon konvergál-e az iteráció a fixponthoz, vagy éppen ellenkezőleg, eltávolodik tőle. Ezt hívjuk a fixpont stabilitásvizsgálatának. A stabilitásvizsgálat matematikai elmélete jól kidolgozott; az alábbiakban az elméleti kémia

*Tel.: 372-2932, Fax: 372-2909, e-mail: surjan@chem.elte.hu

szempontjából fontos néhány vonását tekintjük át.

Tekintsünk egy N -komponensű \underline{x} vektort, valamint a rá vonatkozó

$$x_i^{(n+1)} = f_i(\underline{x}^{(n)}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

iterációs formulát. Legyen most \underline{a} ennek az iterációnak egy fixpontja, azaz

$$a_i = f_i(\underline{a}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Irjuk föl a keresett vektort a fixponttól mért kis eltérések segítségével:

$$\underline{x}^{(n)} = \underline{a} + \underline{\xi}^{(n)}.$$

Ha ezt az Ansatz-ot (2)-ba helyettesítjük, kapjuk:

$$\begin{aligned} a_i + \xi_i^{(n+1)} &= f_i(\underline{a} + \underline{\xi}^{(n)}) \\ &= f_i(\underline{a}) + \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{\underline{a}} \xi_j^{(n)} + O(2) \end{aligned} \quad (4)$$

ahol az f N -változós függvényt első rendig Taylor-sorba fejtettük. A (3) egyenlet segítségével és az $O(\xi^2)$ rendű tagok elhanyagolásával az alábbi eredményre jutunk:

$$\begin{aligned} \xi_i^{(n+1)} &= \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{\underline{a}} \xi_j^{(n)} \\ &= \sum_{j=1}^N A_{ij} \xi_j^{(n)} \end{aligned} \quad (5)$$

ahol az elsőrendű ún. Ljapunov mátrix

$$A_{ij} = \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{\underline{a}} \quad (6)$$

nem más, mint az iterációs formula Jacobi-mátrixa. Az (5) egyenlet megoldása kereshető a

$$\underline{\xi}^{(n)} = e^{\lambda n} \underline{\xi}^{(0)}$$

alakban, ami, (5)-be helyettesítve a

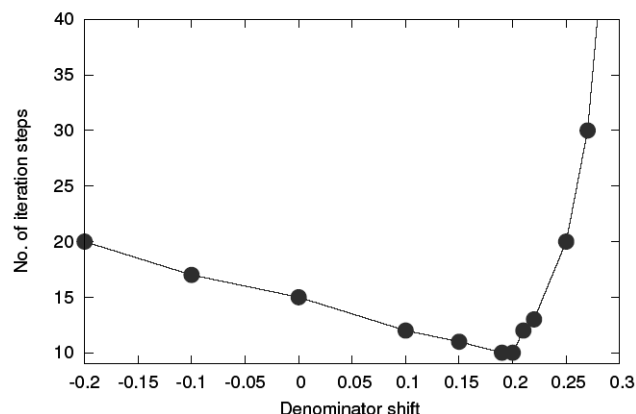
$$\mathbf{A} \underline{\xi}^{(0)} = \mu \underline{\xi}^{(0)}$$

sajátérték-egyenletet adja a $\mu = e^\lambda$ jelöléssel.

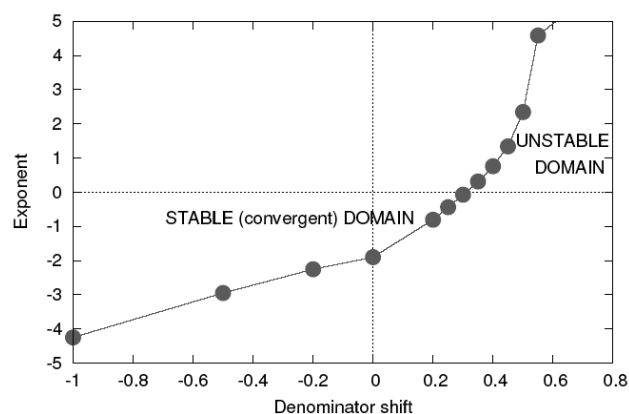
Az iteráció adott fixpontjának stabilitásvizsgálatához tehát az a feladatunk, hogy felépítsük a problémára jellemző \mathbf{A} mátrixot, és megkeressük annak sajátértégeit. Ez utóbbiak, nemszimmetrikus mátrixról lévén szó, komplexek is lehetnek, de az egyszerűség kedvéért foglalkozunk most a valós esettel. Ha az összes sajátérték abszolút értéke kisebb, mint 1, a λ Ljapunov-exponensek negatívak, így az iteráció konvergál. Ha legalább egy sajátérték 1-nél nagyobb abszolút értékű, számíthatunk az eljárás divergálására. A konvergencia és a divergencia határán pedig jó eséllyel sorozatos bifurkációkat, illetve kaotikus szekvenciákat tapasztalhatunk.

Ha az iterációs formulában akadnak általunk választható paraméterek, amelyek értéke nem befolyásolja a fixpont

értékét, csak az iteráció menetét, akkor ezeket az értékeket úgy célszerű beállítani, hogy az eljárás minél gyorsabban konvergáljon.



1. Ábra. A szükséges CCSD iterációk száma a BeH2 molekula esetében az iterációs nevezők eltolási paramétere függvényében.



2. Ábra. A legkritikusabb Ljapunov exponens értéke a BeH2 molekula esetében az iterációs nevezők eltolási paramétere függvényében.

Ez az eredmény tekinthető pusztán formalitásnak is, hiszen az \mathbf{A} mátrix felépítéséhez szükségünk van a konvergált megoldás ismeretére. Megtehetjük azonban, hogy kémiaileg hasonló rendszerek közül egy kevés atomszámú mintán elvégezzük a fenti analízist, és az ebből kapott paraméterértékeket alkalmazzuk "élesben", a nagyobb rendszerre végzett iteráció során. Ezt a technikát alkalmaztuk például hosszú szén nanocsövek sűrűségmátrixának diagonalizáció nélkül történt felépítések: az (1) formulában szereplő η paraméter optimális értékét rövid nanocsövekre végzett analízissel állapítottuk meg.

A fenti képletek számszerű illusztrálása érdekében meghatároztuk a BeH2 molekula energiáját csatolt klaszter módszerrel, maximálisan kétszeres gerjesztéseket véve figyelembe (CCSD). A nemlineáris

$$\langle i | e^{-T} \hat{H} e^T | 0 \rangle = 0$$

CCSD egyenletek iteratív megoldása során az i gerjesztési indexekhez tartozó ϵ_i pályaenergia-különbségekhez egy konstans η paramétert adtuk hozzá. Szimbolikusan:

$$T_i' = T_i + \frac{\langle i | e^{-T} \hat{H} e^T | 0 \rangle}{\epsilon_i + \eta}.$$

Ezt az η értéket tüntettük fel az 1. és 2. ábra vízszintes tengelyén. Az első ábra a CCSD energia 6 tizedesjegy pontosságig történő konvergálásához szükséges iterációk számát ábrázolja, a 2. ábra pedig a legnagyobb Ljapunov exponens értékét. A két ábrát összevetve jól látszik, hogy a legelőnyösebb konvergenciatulajdonságot éppen a legveszélyesebb paramétertartományban érhetjük el, ahol a nevezőhöz hozzáadott paraméter értékét kicsit megváltoztatva a Ljapunov-exponens hirtelen pozitívvá válik.

Convergence Properties of Iterative procedures in Quantum Chemistry

Most practical methods of quantum chemistry apply some kind of iterative procedures. The simple Hartee-Fock equations use an effective one-electron Hamiltonian which depends on the first-order density matrix, thus the model should be solved self-consistently. The coupled-cluster method deals with exponential wave operator, which leads to nonlinear equations whose solution can only be found iteratively. Even the simple diagonalization in a configuration interaction problem is solved by some iterative Lanczos-type algorithm. Perturbative methods are not necessarily iterative at a given order, but even these equations can be recast in a recursive form, where the solution of a given order results from the previous orders via a complicated, non-Markovian iterative process.

Apart from mathematical reasons, nonlinear equations also appear due to chemical or physical problems. If a molecule polarizes its

Köszönetnyilvánítás

A szerző hálás Szakács Péter PhD hallgatónak a számítások során nyújtott segítségért, valamint az OTKANKTH NI 67702 Tudományos Iskola pályázatnak a kutatás finanszírozásáért.

Hivatkozások

- 1 Surján, P. R.; Mayer, I.; Lukovits, I. *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 748.
- 2 Surján, P. R.; Mayer, I.; Lukovits, I. *Chem. Phys. Letters* **1985**, *119*, 538.

environment, the effective Hamiltonian of the embedded molecule depends on its eigenvector, leading to a nonlinear Schrodinger equation to be solved iteratively.

Therefore, detailed analysis of convergence problems of various iterative procedures is quite important in quantum chemistry. In this paper, we review a simplified theory of stability analysis, which helps one to distinguish between stable and unstable fixed points. Starting iterations from the vicinity of a stable fixed point one obtains convergence. In other cases the iterations may diverge, and on the borderline of convergence and divergence one meets bifurcations or even chaotic behaviour.

Theoretical formulae are illustrated on the example of coupled cluster iterations for the BeH₂ molecule.

Néhány egyszerű elméleti modell és az etánmolekula forgási gátja.

MAYER István*

MTA Kémiai Kutatóközpont, 1525 Budapest, Pf. 17

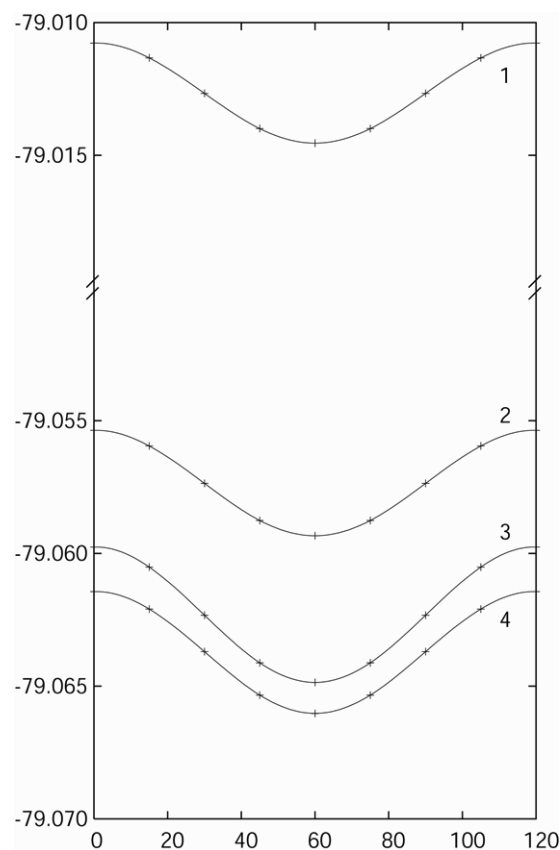
Ezt a kis dolgozatot évtizedeken keresztül volt kollegám és barátom, Lukovits István emlékére írtam. Mivel őt nem csak a kvantumkémikus kollegák szerették és tisztelték, egy remélhetően szélesebb érdeklődésre is számot tartó témát tárgyalok benne – képletek nélkül.

A modern kvantumkémia és a modern számítógépek egyre nagyobb molekuláris rendszerek egyre pontosabb számítását teszik lehetővé. A pontosabb eredmények azonban nem szükségszerűen jelentenek mélyebb megértést is, hiszen a bonyolult számítások eredményeit nehéz szemléletes módon értelmezni. Ezért mindmáig hasznos egyszerű félkvantitatív modelleken is vizsgálni, hogy melyek is azok az effektusok, amelyek a különböző kémiai fizikai problémák megértésében-leírásában elsődleges fontossággal bírnak. Érdekes ezért egy egyszerű modellprobléma kapcsán visszatérni olyan „egyszerű” kérdésekre, mint az atompályák hibridizációja, az atomi energianívók közötti különbségeknek a molekulákban való megnyilvánulásai, stb.

A szerves molekulák elektronszerkezetének klasszikus tárgyalása a különböző sp , sp^2 , sp^3 hibridizációs modelleken alapul. Ez a kép sokkal jobban működik annál, mint amennyire azt egy-egy nagy bázissal végzett számítás eredményeinek felületes megtekintése alapján gondolhatnánk. Ezt a látszólagos ellentmondást azonban részben feloldják azok a vizsgálataink,¹ amelyek azt mutatják, hogy a nagybázisú számítások eredményeiből (sőt esetleg még az elektronkorrelációt figyelembevevő számítások eredményeiből is) utólagos analízissel kinyerhető az az effektív minimális atomi bázis, amelynek függvényei a hullámfüggvény felépítésében érdemi szerepet játszanak. Ez a minimális bázis a szokványos (pl. nem hipervalens) molekulák esetében épp annyi függvényt tartalmaz, mint a hagyományos minimális bázis, bár természetesen a szabad atom pályáihoz ill. azok hibridjeihez képest több-kevesebb torzulást (polarizációs effektust) mutat. Ez az eredmény megerősíti azt a meggyőződésünket, hogy a legtöbb szerkezeti kémiai törvényszerűség kvalitatív-félkvantitatív értelmezése már az elektronszerkezet vizsgálatának minimális bázisú ab initio szintjén is lehetséges. (Ez természetesen csak a tendenciákra és nem néhány tízed kcal/mol-os energia-különbségekre vonatkozik; ez utóbbiak meghatározása természetesen bonyolultabb számításokat igényel.) Az sp^3 hibridizáció közeli kapcsolatban áll az idealizált tetraédes szénatom, ill. általában a molekulaszerkezetek egyszerűsített modelljeinek kérdésével is – ez utóbbira is érdemes ismét egy pillantást vetni.

Az ábrán az etánmolekula forgási gátjára kapott görbéket hasonlítjuk össze négy egyszerű elméleti modell keretében.

Mind a négy modell minimális STO-6G bázist használ, a felső három görbe esetén idealizált tetraédes atomelrendezést – $R(CC)=1,54\text{Å}$, $R(CH)=1,07\text{Å}$, minden vegyértékszög $109,471^\circ$ – alkalmaztunk, s a hullámfüggvényt fokozatosan javítottuk; a negyedikben a hullámfüggvényt is és a molekula geometriai paramétereit is teljes mértékben optimalizáltuk, csak a két metilcsoport egymáshoz viszonyított elfordítását tartottuk fixen (és változtattuk lépéssenként).



Az etánmolekula energiája (atomi egységek) a két metil-csoport közötti elfordulási szög (fokok) függvényében, STO-6G bázissal számítva, négyféle modell alkalmazása mellett.

Az első, az összenergia (de csak az összenergia) szempontjából a többinél sokkal rosszabb modell esetén – ezt jelzi a függőleges tengelyen a szakadás – a hullámfüggvényt olyan szigorúan lokalizált molekulapályákkal (strictly localized molecular orbitals, SLMO) építettük fel, amelyeknél az atomtörzset egy $1s$ pályával írtuk le, s a szénatom kötéseit pedig tiszta sp^3 hibrid atompályák segítségével építettük fel. A szén-szén kötés esetén ez egyszerűen az egymás felé irányított hibridek normált összege volt, míg

* Tel.: (+361) 438-4141; fax: (+361) 438-1143; e-mail: mayer@chemres.hu

a CH kötések a szénatom megfelelő hibridje és a szóban forgó hidrogén 1s pályájának olyan lineáris kombinációja alkotta, amelyben a hidrogénatom relatív súlyát (a kötés ionos jellegét) optimalizáltuk. Fontos hangsúlyozni, hogy bár az ugyanazon atomon felvett sp^3 hibridek egymásra ortogonálisak, a különböző atomokon felvett atompályák nem azok, s így az SLMO-k is átfedők. Ezt a sűrűségmátrix és az energia kiszámításánál explicite figyelembe vettük, anélkül azonban, hogy a pályákat először ortogonalizációnak vetettük volna alá, majd az így kapott ortonormált molekulapályákkal számoltunk volna energiát. (A számszerű eredmény szempontjából ez a különbség természetesen lényegtelen, de konceptuálisan nem az.)

Rendkívül fontosnak tartjuk azt, hogy már ez az egyszerű modell is kvalitatíve helyesen adja vissza a forgási gát alakját. Ebből a nagyon egyszerű képből az is nyilvánvaló, hogy a gát eredete a CH kötések közötti átfedési taszításban keresendő: az átfedés sokkal nagyobb a fedő állásban, mint a nyitottban. Ennek a görbének a viselkedése ugyan évtizedek óta ismert, ennek ellenére újra és újra visszatérnek azok a kísérletek, amelyek a gátat delokalizációs-hiperkonjugációs effektusokkal akarják értelmezni (pl. nemrégén²). Véleményünk szerint ez csak akkor lenne helyes, ha a kiindulási hullámfüggvényektől megkívánnánk, hogy csak ortogonális pályákat tartalmazhatnak; a jelen esetben azonban a fizikailag releváns kiindulási modell épp a nem-ortogonális irányított hibridek és a belőlük képzett SLMO-k használata. A nem-ortogonalitás figyelembevétele elegendő a gát kvalitatív értelmezéséhez, hiszen ebben a modellben semmiféle delokalizáció nem szerepel, a gát leírása mégis kifogástalan.

Az, hogy a legfelső görbe lefutása a nagy abszolút energiakülönbségek ellenére olyan jó, azt mutatja, hogy a klasszikus sp^3 modell valóban zseniálisan tükrözi a molekulaszervezet legfontosabb aspektusait. Azonban ebben a modellben az atomi s- és p-pályák energiái közötti különbséget nem veszik figyelembe, pedig a mélyebben fekvő s-pályák populációja számottevően nagyobb kell legyen mint a magasabban fekvő p-pályáké. Ezért javasoltuk a 2-es görbének megfelelő modellt, ami az előzőtől abban különbözik, hogy az sp^3 hibridekben az s-pálya súlyát optimális mértékben megnöveltük. Ekkor természetesen az ugyanazon atomon centrált hibridek sem ortogonálisak többé. (Az újfajta hibridek alkalmazása megkívánta a CH-kötések ionicitását leíró koeficiens újraoptimalizálását is.) Ilyen számítás tudomásunk szerint még nem végeztek.

A nem ortogonális sp^3 hibridekre való áttérés drámai módon megjavította a hullámfüggvény összenergiáját. Ebben a sémában is még mindig szigorúan az egyes kötésekre lokalizált molekulapályákat használunk, s a hullámfüggvény mindössze két variációs paramétert (az s-pálya súlya a hibridben és a CH-kötések ionos jellege) tartalmaz. Mivel SLMO-kból épül fel a hullámfüggvény, erről a görbéről is elmondható, hogy nem tartalmaz valódi delokalizációs effektusokat. Ennek ellenére a 2-es görbe már egészen közel megy a 3-as görbéhez, amelyet a teljesen optimalizált SCF hullámfüggvénnyel kaptunk ugyanarra az idealizált tetraéderes atomelrendezésre. Mivel ez utóbbi már minden lehetséges effektust figyelembe vesz, mondhatjuk azt, hogy az etán gátjának kialakításában a delokalizációs effektusok-

nak az az árnyalatnyi jelentőség tulajdonítható, amennyivel a 3-as görbén a gát nagyobb, mint a 2-esen.

Azonban a delokalizációnak még ez a szerepe is vitatható. A 4-es görbe a teljesen optimalizált hullámfüggvénynek és szerkezeti paramétereknek felel meg, és körülbelül ugyanakkora gátat mutat, mint a 2-es. Ugyanis a fedő állásban a CCH szögeknek az ideális tetraéderestől való eltérése kb. egy fél fokkal nagyobb, mint a nyitottban. Ez azt jelenti, hogy idealizált atomelrendezés és teljesen optimalizált hullámfüggvény használata esetén a fedő állásban a molekula feszülése kicsit nagyobb, mint a nyitottban, ami a 3-as görbén egy picit eltúlzott gátat eredményez.

Befejezésül hangsúlyozni szeretnénk, hogy a standard lokalizációs eljárások, melyek ortogonális pályákat eredményeznek, természetesen jelentős delokalizációs komponenseket mutatnának, amelyek részben azért jelennek meg, hogy biztosítsák az ortogonalitást („orthogonality tails”). Ha kiindulásnak a tiszta sp^3 hibridekkel felépített SLMO-kat tekintjük, akkor fellépnek fizikai jelentéssel bíró delokalizációs komponensek is, amelyek a p-pályákhoz képest megnövelt s-populációk megjelenéséért felelősek, mégpedig oly módon, hogy az egyes kötőpályákhoz hozzákeverednek más kötések lazítópályái; ekkor az irányfüggő p-komponensek többé-kevésbé kiejtik egymást, az s-komponensek pedig összeadódnak.³ Tehát azt az energianyereséget, amit nálunk a hibrid összetételének megváltoztatása az SLMO kép keretén belül tett lehetővé, más leírások csak delokalizációk bevezetésével képesek figyelembe venni. Fontos azonban látni azt, hogy ezek irrelevánsak a gát kialakulása szempontjából – azt már a legegyszerűbb 1-es modell is kielégítő módon leírja.

Hivatkozások

1. Mayer, I. *Chem. Phys. Letters* **1995**, 242, 499; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6249.
2. Pophiristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, 511, 565
3. Mayer, I.; Révész, M. *Kémiai Közlemények* **1980**, 54, 205.

Some simple models for the barrier of rotation in the ethane molecule

Four simple minimal basis (STO-6G) models are compared to discuss the main factors responsible for forming the barrier of rotation in the ethane molecule. Curves 1 to 3 have been computed by using idealized tetrahedral geometries - $R(CC)=1.54$ Ang., $R(CH)=1.07$ Ang., all valence angles equal 109.471 degrees - by improving the wave function in consecutive steps, while curve 4 is obtained with full geometry optimization of the SCF energy using the minimal basis set in question.

Curve 1 has been calculated by using very simple strictly localized molecular orbitals (SLMO-s): the 1s core of carbon atoms and SLMO-s constructed of the simple sp^3 hybrids and the 1s orbitals of the respective hydrogen. The single parameter optimized was the ionicity of the CH bonds. Although the sp^3 hybrids of the same atom are orthogonal to each other, that does not hold for the orbitals of different atoms and thus for the SLMO-s. This non-orthogonality has been properly taken into account when computing the density matrix and the energy. As known for decades, this strictly localized but overlapping model gives a rather poor global energy but is able to account correctly for the barrier; in the eclipsed conformation

the overlap of the CH bonds and thus the overlap repulsion is much bigger than for the staggered one.

In the sp^3 hybrids the weight of the s and p orbitals is the same. As the atomic s -orbitals have much lower energies than do the p -orbitals, the true SCF wave functions exhibit much larger electron populations on the s -orbitals. In usual schemes of analysis based on SLMO-s this is accounted for by considering delocalization corrections: there is an admixture of the antibonding orbitals of other bonds to each bonding orbital. Instead of that here we have introduced hybrids with optimized s -character, exceeding that in the pure sp^3 hybrids. (As to our knowledge no such approach has been previously considered.) This scheme leads to a dramatic

improvement of the total energy without influencing appreciably the barrier; the full SCF energy (curve 3) is very closely approached by using only two parameters (the optimal s -content of the hybrid and the ionicity of the CH bonds). It is important to stress that this is still an SLMO model, showing that the explanation of the barrier in ethane can be accomplished on the basis of overlap effects and delocalizations are not essential from that point of view.

Finally, the closeness of the SCF curves 3 and 4 with the idealized and fully optimized geometries, respectively, indicates that the deviations of the molecular geometry from the ideal tetrahedral one has a rather minor significance only.

Rekurzív függvények és Morgan-fák*

Damir Vukičević¹, Tomislav Došlić² and Ante Graovac^{3,4}

¹Department of Mathematics, University of Split, Nikole Tesle 12, HR-21000 Split, Croatia

²University of Zagreb, Faculty of Civil Engineering, Kačićeva 26, 10000 Zagreb, Croatia

³The Rugjer Bošković Institute, P.O.B. 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

⁴Department of Science, University of Split, Nikole Tesle 12, HR-21000 Split, Croatia

1. Bevezetés

Ebben a közleményben Morgan-fák [4] fogalmát elemezzük és megvizsgáljuk alkalmazásukat adott számú csúccsal rendelkező nem izomorf fa halmazának meghatározására. Munkánkat Lukovits és szerzőtársainak [1-3,5] a munkája inspirálta és dolgozatunkal az [5] közleményben megadott közelítést próbáljuk megjavítani. Bevezetésünk a [6] dolgozat bevezetését követi, majd [5] és [7] numerikus adatait kiterjesztjük és finomítjuk, végül fő eredményünket, egy rekurzív algoritmust mutatunk be, amely felhasználható Lukovits [5] eredményeinek a megjavítására.

Jól ismert hogy a számozott, n csúccsal tartalmazó fák száma n^{n-2} [12]. Ez rendkívüli nagy szám: $n=20$ esetén például, $2.6 \cdot 10^{23}$ számozott fa létezik. A nem izomorf fák száma n csúcsra sokkal kisebb: 4 csúcs esetén például csak 2 nem izomorf fa van, szemben 16 számozott fával. Ezért ha valaki az összes nem izomorf fa iránt érdeklődik, igen rossz határfokú, ha először generálja az összes számozott fát, majd kiküszöböli az izomorfakat. Ez magyarázza azt a jelentős erőfeszítést, amelyet azért tettek, hogy olyan kisebb osztályt találjanak meg fák, amelyek még tartalmazzák az összes nem izomorfát (olyan kevés példányban amennyiben lehetséges). A [8] közlemény arra az ötletre épült, hogy elkészítsék az összes, számozott fizikai fát. Itt a csúcsok számozása során kikötötték, hogy minden új sorszámozott csúcs korábban sorszámozott csúcs szomszédja legyen. Belátható, hogy a fizikai fák olyan valódi részalmazát alkotják a számozott fák, amely tartalmazza az összes nem izomorf fát. További megkötést bevezetése történt [4] a Morgan-fák fogalmával:

- 1) Jelöljük 1-el az egyik v csúcsot.
- 2) A szomszédjait számozza $2, \dots, d(v)+1$, ahol $d(v)$ a csúcs foka.
- 3) Tekintsük azt a csúcsot, amelynek legkisebb a sorszáma azon csúcsok között, amelyeknek van nem számozott szomszédja. Ezután számozzuk meg a szomszédokat növekvő sorszámmal a következő, még ki nem osztott számokkal.
- 4) Ismételjük ezt az eljárást addig, amíg minden csúcsot meg nem számoztunk.

Ezt a három fogalmat a következő, a [6] –ban megadott ábrával szemléltetjük:

Az 1a) Ábra gráfja számozott fa, de nem fizikai fa, ugyanis a 2-es csúcs nem szomszédja az előző sorszámu csúcsnak (az



1. Ábra. Számozott fák.

1-es sorszámuának). Az 1b) Ábra gráfja fizikai fa de nem Morgan-fa, mivel a 4-es sorszámu csúcs nem lehetne számozható, amíg a 2-es csúcs mindegyik szomszédja sorszámozott. Az 1c) és 1d) Ábra gráfjai Morgan-fák. Az egyszerűség kedvéért az i -vel számozott csúcsot v_i -vel jelöljük. Az 1d) Ábra adjacencia mátrixa a következő:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Vegyük észre, hogy minden oszlopban csak egy 1-es van a fődiagonális felett. Megmutatható [7], hogy ez a tulajdonság érvényes mindegyik Morgan-fára. Minden ilyen mátrixra megadható továbbá egyértelműen egy út a következő módon:

- 1) Az út az A_{11} mátrixelemmel kezdődik és vízszintesen addig folytatódik, amíg 1-eseket talál;
- 2) ezután függőlegesen halad, amíg 1-est nem talál a jobb oldalán;
- 3) majd ismét vízszintesen folytatódik;
- 4) és így tovább...

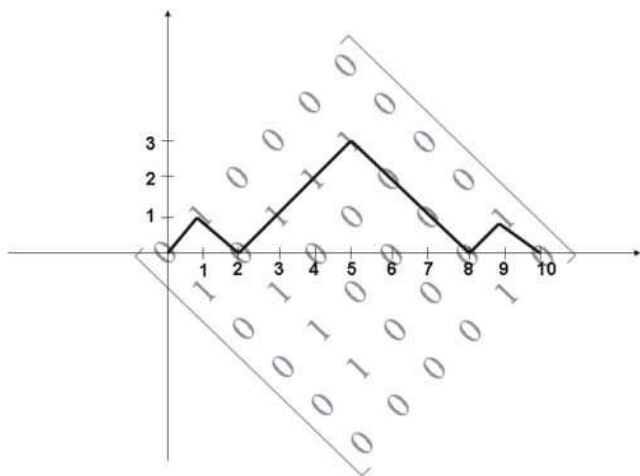
Alább látható az A mátrixhoz rendelt út. (Itt a folytonos vonal megfelel az útnak és a szaggatott vonal, pedig a fődiagonálisnak.)

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

2. Ábra. Utak az A mátrixon.

*fordította László István

Morgan-fák adjacencia mátrixaihoz rendelt utak a rácsokra rajzolt utak egy speciális fajtáját alkotják, a Dyck-utakat. A Dyck-út egy olyan, rácsra rajzolt út (0,0)-ból (2k,0)-be, amely minden lépésben az (1,1) (U lépés) vagy az (1,-1) vektor (D lépés) irányában található szomszédos pontra megy úgy, hogy sohasem keresztezi az x tengelyt. A kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés Morgan-fák és Dyck-utak között legjobban akkor látszik, ha 45 fokkal elforgatjuk a mátrixot, és azután rajzoljuk rá az utat. Az A mátrix megfeleltetését a következő Ábra mutatja:



3. Ábra. Megfeleltetés Morgan-fa és Dyck-út között

Tehát az A mátrixnak az UDUUDDDDUD út felel meg.

Ezt a megfeleltetést először a [7] közleményben ismertették. Köztudott, hogy a Dyck-utakat Catalan-számok sorozatával számolhatjuk meg [13]. Mivel az n -ik Catalan-számot

$\frac{1}{n+1} \cdot \binom{2n}{n}$ adja, az n csúcsot tartalmazó Morgan-fák

száma $\frac{1}{n} \binom{2n-2}{n-1}$.

A Catalan számsorozat az egyike a jól ismert kombinatorikus sorozatoknak – több mint száz különböző kombinatorikai interpretációja van [13]. Aszimptotikus viselkedését a $C_n \sim \text{const} \cdot 4^n \cdot n^{-3/2}$ összefüggés adja. Ez a mennyiség nagyon gyorsan növekszik n függvényében. A 2. fejezet egyik fő eredményeként fogjuk megmutatni, hogy azon kémiai (azaz olyan Morgan-fák, melyekre a fokszám legfeljebb 4) Morgan-fák száma, melyekre $d(v_1)=1$, asimptotikusan megegyezik $0.9102277 \cdot n^{-3/2} \cdot 3.6107186^{n-1}$ -el, ami sokkal kisebb szám, mint az előző (de még meglehetősen nagy). Azonban ha n nagyon nagy érték felé tart ezeknek a gráfoknak a hányada 0-hoz fog tartani:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{0.9102277 \cdot n^{-3/2} \cdot 3.6107186^{n-1}}{4^n} = 0$$

$$\frac{4n\sqrt{\pi}(n-1)}{4^n}$$

Ezért, ha valaki a kémiai fákra kíváncsi, nagyon fontos, hogy csak a kémiai fákot állítsa elő és ne az összeset, hogy majd kiválogatja a kémiai fákot. Ez utóbbi esetben a

gráfok előállítására, és a kémiai gráfok kiválogatására adná a számítógép idő nagy részét.

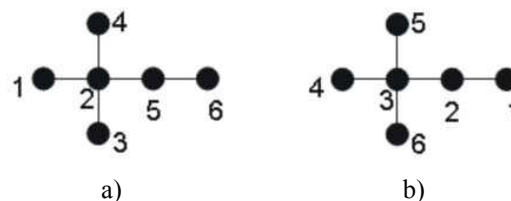
Vizsgáljunk meg néhány olyan javítást, melyeket az [1,2,5] közlemények javasolnak. A Morgan-fák rendelkeznek egy érdekes tulajdonsággal, hogy mindegyik csúcs (kivéve az 1-es sorszámút) csak egy olyan csúccsal van összekötve, amelyiknek kisebb a sorszáma mint az övé [1,2,5]. Ezt a tulajdonságot felhasználhatjuk arra, hogy mindegyik gráfhoz olyan CAM (condensed adjacency matrix) mátrixot rendeljünk, amely n csúcsot tartalmazó gráfra egy olyan $(n-1)$ -es, melyre, $CAM_{i,j}$ ha v_j olyan szomszédja v_{i+1} -nek, hogy teljesül $j < i+1$. Így az 1c) és 1d) Ábrákon bemutatott Morgan-fák CAM mátrixa rendre (1, 2, 2, 2, 3) és (1, 2, 2, 2, 5).

Megjegyezzük, hogy különböző CAM-ek izomorf gráfoknak is megfelelhetnek. Azért, hogy feloldjuk ezt a problémát, szükségünk van a lexikografikus rendezésre. Egész számok n hosszúságú sorozatára akkor és csak akkor létezik az $a < b$ lexikografikus rendezés az a és b sorozat között, ha van olyan $j \in \{1, \dots, n\}$ melyre $a_i = b_i$ minden $i < j$ -re, és $a_j < b_j$. Azért hívják lexikografikus rendezésnek, mert ezt használják a lexikonokban is.

Definíció szerint egy számozatlan T fához tartozó M Morgan-fát kanonikusnak nevezünk, ha minden olyan M' Morgan-fára, amelyik ugyanazon számozatlan fához tartozik, igaz hogy $CAM(M) \geq CAM(M')$. Ekkor azt mondjuk, hogy a $CAM(M)$ kanonikus CAM-ja T -nek. Kanonikus CAM-k egyértelműen meghatározzák a nem izomorf fákot [1,2]. Mivel a Morgan-fák száma még sokkal nagyobb, mint a nem izomorf fák száma, érdemes tovább szűkíteni osztályukat.

Az LDF Morgan-fák számozását ugyanúgy végezzük, mint a Morgan-fákét, de még alkalmazzuk azt a szabályt is, hogy először mindig a kisebb fokszámú csúcsot számozzuk meg (LDF = Lowest Degrees First). Vegyük észre, hogy az 1c) Ábra gráfja nem LDF Morgan-fa, mivel a v_2 szomszédjainak a számozása során a 3-as sorszámot magasabb fokszámú csúcsnak adtuk, mint a 4-es és 5-ös sorszámot. Az 1d) Ábra gráfja pedig LDF Morgan-fa. Jegyezzük meg azt is, hogy LDF Morgan-fákra igaz hogy $d(v_1)=1$.

Azt is meg lehet mutatni, hogy minden kanonikus Morgan-fa egyuttal LDF Morgan-fa is [1,2]. Ezért mindig korlátozhatjuk magunkat LDF Morgan-fák vizsgálatára. Azonban, különböző LDF Morgan-fák még ugyanannak a gráfnak felelhetnek meg. A 4. Ábrán izomorf LDF Morgan-fák láthatók:



4. Ábra. Két, egymással izomorf LDF Morgan-fa.

A 4a) és 4b) izomorf gráfok CAM mátrixa rendre (1, 2, 2, 2, 5) és (1, 2, 3, 3, 3). Tehát további szabályokra és algoritmusokra van szükség nem kanonikus LDF Morgan-

fák kiküszöbölésére. Ezeket az algoritmusokat vizsgáljuk a 4. fejezetben.

2. Megszámolási eredmények

Legyen T egy olyan kémiai Morgan-fa, amelyre $d(v_1) \leq 3$. Legyen továbbá A a megfelelő adjacencia mátrix. Az első sorban (természetesen) nincs 1-es a fődiagonális előtt és $d(v_1)$ az 1-esek száma a fődiagonális után. Az összes többi sorban van egy 1-es a fődiagonális előtt és $d(v_i)-1$ az utána következő 1-esek száma. Minden esetben legfeljebb három 1-es van mindegyik sorban. Ezért azon kémiai Morgan-fák, amelyekre $d(v_1) \leq 3$ olyan Dyck-utaknak felelnek meg, melyek nem tartalmaznak "UUUU" sztringet. Természetesen egy Dyck-út akkor és csak akkor nem tartalmaz "UUUU" sztringet, ha nem tartalmaz "UUUUD" sztringet sem. Ilyen utak tanulmányozása található [9]-ben. Ott bebizonyították, hogy ezen utak b_n megszámlálási sorozatának $B(z)$ generátor függvénye kielégíti a következő egyenletet

$$B(z) = 1 + z \cdot B(z) + (z \cdot B(z))^2 + (z \cdot B(z))^3.$$

Ez az egyenlet ekvivalens az

$$U(z) = z(1 + U(z) + U(z)^2 + U(z)^3)$$

egyenlettel, ahol $U(z) = z \cdot B(z)$. Így az $U(z)$ függvényt az $F(z, U(z)) = 0$ egyenlet definiálja implicit módon, ahol $F(x, y) = y - x(1 + y + y^2 + y^3)$. Most használhatjuk a [10]-ben kifejtett eljárást b_n aszimptotikus viselkedésének meghatározására, ami

$$b_n \sim \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1 + s + s^2 + s^3}{1 + 3s}} (1 + s)^{-3/2} r^{-n}$$

ahol r és s a következő

$$F(x, y) = 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial F}{\partial y}(x, y) = 0,$$

egyenletrendszer megoldása, és r a legkisebb megoldás. A pontos r és s értékeket számítógép algebra rendszerrel (például *Mathematica*) oldhatjuk meg. Az s -et a következő kifejezés adja

$$s = \frac{1}{6} \left[\left(53 + 6 \cdot \sqrt{78} \right)^{1/3} + \left(53 - 6 \cdot \sqrt{78} \right)^{1/3} - 1 \right].$$

Az r pontos értékét $r = \frac{s}{1 + s + s^2 + s^3}$ adja, ami elég komplikált és most mellőzzük a többi számítási részlettel. Ezeket összefoglalva, kapjuk a következő tételt.

1. Tétel

$$b_n \sim 0.102277 \cdot (n+1)^{3/2} \cdot 3.6107186^n$$

Ha olyan CAM-ekre korlátozzuk figyelmünket, melyekre $d(v_1)=1$, akkor az UD sztringgel kezdődő Dyck-utakra szűkítjük vizsgálatunkat, melyek száma megegyezik a $2(n-1)$ hosszúságú Dyck-utakkal. Így a $d(v_1)=1$ feltételű kémiai Morgan-fák c_n számára a kissé módosított 1. Tételt kapjuk.

1'Tétel

$$c_n \sim 0.9102277n^{-3/2} 3.6107186^{n-1}$$

2. Algoritmus

Az [5] munka bemutat egy nem izomorf Morgan-fákat generáló algoritmust majd alkalmazásként, előállítja az összes 13 csúcsot tartalmazó kémiai nem izomorf fát. Ez az algoritmus a következő lépéseket tartalmazza:

- 1a) a [2] cikk szabályainak alkalmazásával keressük meg azt az első két CAM-et, melyek kanonikus fáknek felelnek meg (manuálisan végrehajtott keresés)
- 1b) kezdve (1,2,2,2,5,6,7,7,7,10,10,10) –vel, készítsük el az összes CAM-et
- 2) töröljük azon CAM-eket, melyekre $CAM_i = CAM_{i+1}$ és $d(v_{i+1}) > d(v_{i+2})$;
- 3) töröljük az összes olyan CAM-et, melyekben a számozás nem a leghosszabb oldalláncal kezdődik;
- 4) töröljük az összes olyan CAM-et, mely olyan fát ír le, ahol a maximális fokszám nagyobb mint 4;
- 5) alkalmazzuk [11] további két tételét hogy nem izomorf fákat kapjunk.

Ha ezt az algoritmust, 13 csúcsot tartalmazó fára alkalmazzuk, a következőket kapjuk:

- 1) lépés létrehoz 45958 fát, a 2) lépés ezt 6132-re redukálja és a 3) lépéssel 1872-re jutunk. Végül a 4) és 5) lépések 802 nem izomorf kémiai fát adnak.

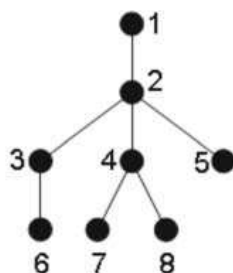
Láthatjuk, hogy az első lépés sokkal nagyobb számú fát hoz létre, mint a 3) lépés utáni fák száma. Az első lépésben közel 25-ször több fa van, mint a második lépésben. Ha az ember növeli a csúcsok számát, ez a hányados jelentősen fog növekedni. Nagy számú csúcs esetén az algoritmus sok időt töltene a 2) és 3) lépésekben a CAM-ek kiküszöbölésére. Ezért itt olyan rekurziós algoritmust javasolunk, amely sokkal kisebb számú CAM-et állít elő (természetesen az összes kanonikus CAM-et tartalmazó halmazt). A mi algoritmusunk közvetlenül generálja ($n=13$ esetén) a 2030 CAM-et (anélkül, hogy használnánk a [2] közleményt hogy megkapjuk az első két CAM-et). Ezután néhány további manuális optimalizáció jelentősen csökkentheti ezt a számot. Itt az $n=13$ esetre nem adunk meg semmi manuális optimalizációt, mivel algoritmusunkat olyan általánosan szeretnénk megadni, amennyire csak lehet. Ez az eljárás szükségtelenné teszi a 2), 3) és 4) lépéseket, és az 5) lépésben megtalálja az összes 802 nem izomorf gráfot.

Az egyszerűség kedvéért feltesszük hogy, $n > 2$, mivel az $n=1,2$ eset triviális. Megkülönböztetünk két fajta CAM-et: az egyikben az első csúcs 2-nél nagyobb fokszámú csúccsal szomszédos. A másikban, pedig az első csúcs szomszédjának foka 2. Mind a két osztályt rekurzív függvények generálják. Hasonló módon történik a generálásuk, csupán az első osztály rekurzív függvénye kiküszöböli azon CAM-eket, amelyekben van legalább kettőhosszúságú oldallánc. E miatt a hasonlóság miatt csak azt az algoritmust írjuk le, amely az első osztály CAM-jeit generálja és az érdeklődő olvasó könnyen megalkothatja a második osztály algoritmusát is.

Az algoritmus három állományt használ:

- 1) *CAM* (a generált *CAM*-ek tárolására)
- 2) *deg* (a csúcsok fokát tárolja)
- 3) *LessDeg* - a *LessDeg(i)* pozitív értéke azt mutatja, hogy $d(v_{LessDeg(i)}) \leq d(v_i)$ és a nulla érték azt jelzi, hogy ilyen egyenlőtlenség nem vizsgálendő.

A *CAM* és *deg* változók jelentése eléggé nyilvánvaló, így a következő példával a *LessDeg* változó jelentését világítjuk meg. Tegyük fel, hogy a rekurziós függvény elhelyezte az első nyolc csúcsot, és a gráf úgy néz ki, ahogy a következő Ábra mutatja:



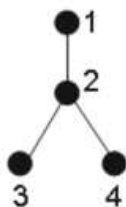
5. Ábra. Az gráf első nyolc csúcsa és azok megfeleltetési viszonyai.

A *LessDeg* értékei a következők (0,0,0,3,4,0,0,7). Ugyanis, a v_3 , v_4 és v_5 csúcsok a v_2 csúcsnak vannak megfeleltetve a számozás során, ezért az LDF szabály miatt $d(v_3) \leq d(v_4) \leq d(v_5)$. A v_7 és v_8 csúcsok a v_4 csúcsnak vannak megfeleltetve, tehát $d(v_7) \leq d(v_8)$.

Most lássuk az algoritmus pszeudo kódját:

```
main()
    deg(2) = deg(3) = 2 and deg(i) = 1
    for all i ≠ 2,3
    LessDeg(4) = 3 and LessDeg(i) = 0,
    for all i ≠ 4 and
    CAM1 = 1, CAM2 = CAM3 = 2
    rec(2,4)
END
```

A main függvény a következő Ábra szerint adja meg az első négy csúcsot.



6. Ábra. Az gráf első négy csúcsa és azok megfeleltetési viszonyai.

Minden ($v_i, i \geq 5$) csúcs fokai-1-nek van véve, kifejezve azt a tényt, hogy minden csúcs pontosan egy kisebb sorszámú csúccsal szomszédos (a magasabb sorszámú csúcsok a rekurziós algoritmus végrehajtása során kerülnek meghatározásra).

```
rec(LastValue, Location)
    int i, j;
    int flag; //indicator if LDF rule is respected and if
              //there are no leaves adjacent to
              //vertices of degree 2
    If (Location == n) //graph is constructed – check
        if it is canonical
            flag = true
        For j = LastValue, ...n
            If
                (deg[j] < deg[LessDeg[j]])
                    then flag = false
                If
                    (deg[j] == 1 AND deg[x[j-1]] == 2)
                        then flag = false
            EndFor
        If (flag) then Go to step 5 of the
            algorithm proposed in [5]
        Else
            If
                (deg[LastValue] < 4 AND LastValue > 1)
                    increase deg[LastValue] by 1
                    LessDeg[Location+1] = Location
                    CAM(Location) = LastValue
                    rec(LastValue, Location+1)
                    decrease deg[LastValue] by 1
            EndIf
        For all i such that LastValue+1 ≤ i ≤ Location
            and that (deg[i] < 4)
                flag = true
                For j = LastValue, ..., i-1
                    if
                        (deg[j] < deg[LessDeg[j]])
                            then flag = false
                            if
                                (deg[j] == 1 AND deg[x[j-1]] == 2)
                                    then flag = false
                            EndFor
                        If (flag)
                            increase deg[i] by 1
                            LessDeg[Location+1] = 0
                            CAM(Location) = i
                            rec(i, Location+1)
                            decrease deg[i] by 1
                        EndIf
                    EndFor
                EndIf
            EndIf
        End
```

4. Köszönetnyilvánítások

Hálásan köszönjük a Horvát Köztársaság Oktatási és Sport Minisztériumának (177--0000000-0884 (DV&TD&AG), 037-0000000-2779 (DV&TD) és 098-0982929-2940 (AG) számú) részleges támogatását.

5. Hivatkozások

1. Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1999**, 39, 553-568.
2. Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, 40, 361-366.
3. Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, 40, 1147-1150.
4. Morgan, H. L. *J. Chem. Doc.* **1965**, 5, 107-113.
5. Lukovits, I.; Gutman, I. *Croat. Chem. Acta.* **2002**, 75, 563-576.

6. Vukičević, D. On the rules for the elimination of the non-canonical Morgan trees, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem*, submitted.
7. Došlić, T. *Croat. Chem. Acta.* **2002**, 75, 881-889.
8. Knop, J. V.; Müller, W. R.; Szymanski, K.; Kroto, H. W.; Trinajstić, N. *J. Comput. Chem.* **1987**, 8, 549-555.
9. Sapounakis, A.; Tasoulas, I.; Tsikouras, P. *Discrete Math.* **2007**, 307,2909-2924.
10. Flajolet, P.; Sedgewick, R. *Analytic Combinatorics*, Cambridge University Press: Cambridge, **2008**.
11. Lukovits, I. in: Rouvray, D. and King, R. B. (Eds), *Chemical Graph Theory* (Proceedings of the Harry Wiener Memorial Conference), Athens, GA, Horwood Publishing Ltd., Westergate, Chichester, **2001**, pp. 327-337.
12. Cayley, A. On the analytical forms called trees, *Amer. J. Math.* **1881**, 4, 266-268.
13. Stanley, R. P. *Enumerative Combinatorics*, Cambridge University Press: Cambridge, **1999**.

Recursive functions and Morgan trees

This paper is inspired by research of professor Lukovits [1-3,5] in proposing an efficient algorithm that constructs all non-isomorphic chemical trees using Morgan trees [4]. In this paper we optimize the procedure given in [5] by providing a recursive algorithm that

constructs only a small proportion of Morgan trees that contains all non-isomorphic chemical trees. We also determine the asymptotic behavior of the number of all chemical Morgan trees in order to show that this optimization is very important since even the number of all chemical Morgan trees is still very large.

Távolságfüggő molekuláris deszkriptorok*§

Bono Lučić, Sonja Nikolić and Nenad Trinajstić**

The Rugjer Bošković Institute, P.O. Box 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

1. Bevezetés

Nagyon érdekelték Lukovits Istvánt a távolságfüggő molekuláris deszkriptorok [pl. 1-8]. Különösen sokat foglalkozott a Wiener-index és a hiper Wiener-index matematikai és számítástechnikai tulajdonságaival szerkezeti-aktivitás-tulajdonság modellezések során [pl., 1-4, 9-13]. Velünk is együttműködött számos, gráfelméleti távolságon alapuló, molekuláris deszkriptorral foglalkozó programban [pl., 14-19]. Itt, Lukovitsra és távolságfüggő deszkriptorok területén kifejtett munkásságára emlékezve ismertetünk több olyan deszkriptort, amelyek levezetésében ő is aktívan részt vett. Azt is említjük meg, hogy Lukovitsot a kémiai gráfelmélet akkor fogta meg, amikor Živković és Trinajstić egy mátrafüredi konferencián, 1974-ben tartott előadását hallgatta. Ezen két szerző előadásukból készített egy közös közleményt is amely Náray-Szabó Gábor professzor értő fordításában magyarul jelent meg [20].

Mielőtt továbbmennénk, összefoglaljuk azokat az alapvető gráfelméleti fogalmakat, melyeket használni fogunk. Meghatározásukra felhasználtuk Harary [21] és Wilson [22] könyveit, továbbá Trinajstić [23] valamint Gutman és Polansky [24] monográfiáit. Formálisan egy G gráfot a $[V(G), E(G)]$ párral definiálunk, ahol $V(G)$ a csúcsok nem üres véges halmaza és $E(G)$ a $V(G)$ csúcsok (nem feltétlenül különböző) rendezetlen párpárjainak a véges halmaza. Ezeket a párokat éleknek hívjuk. A molekula szerkezetét leíró molekuláris gráfokban a csúcsok jelképezik az atomokat és az élek a kötések. Összefüggő molekuláris gráfokat fogunk vizsgálni. Egy gráf összefüggő, ha bármely két csúcsa úttal összeköthető. A gráfelméleti távolságon a G gráf bármely két csúcsa között a legkevesebb élet tartalmazó utat értjük. A detour-távolság a leghosszabb út G bármely két csúcsa között az élek számában mérve. Nyilvánvaló, hogy a gráfelméleti és a detour-távolság körmentes (aciklikus, gyűrűmentes) gráfokban megegyezik. Egy szám a G gráf invariánsa, ha mindegyik G -vel izomorf gráfra ugyanazt az értéket veszi fel. A kémia gráfelméletben a molekuláris G gráf invariánsait molekuláris deszkriptoroknak hívják.

2. Néhány távolság-deszkriptor

2.1. Wiener-index

A legrégebbi gráfelméleti deszkriptor az 1947-ben bevezetett, W -vel jelölt Wiener-index [25]. Nevét felfedezője, Harry Wiener (1924-1998) után kapta, akinek munkásságát a

*Ezt munkát Dr Lukovits István (1945-2007) emlékének dedikáljuk, a kedves barátunk, kollégánk és igaz úriembernek, aki olyan sokat segített kutatómunkánkban. Igazi öröm volt vele együttműködni. Nagyon sajnáljuk, hogy ilyen korán eltávozott az életből.

§fordította László István

**Főszerző: e-mail: trina@irb.hr

kémia, majd az orvostudomány területén jól leírta Rouvray [26].

Sokféle módon kiszámíthatjuk a Wiener-indexet [2,27]. Wiener eredeti módszere csak körmentes szerkezetekre (fák) volt érvényes és tömören így hangzik: "Szorozd össze egy kiválasztott él két végén található csúcsok számát és összegezd ezt a mennyiséget minden élre". Ez képlettel a következő képen fejezhető ki. Legyen T egy (molekuláris) fa, mely N csúcsot tartalmaz és e az egyik éle. Legyen $N_1(e)$ és $N_2(e) = N - N_1(e)$ a csúcsok száma a $(T-e)$ gráf két részén. Ekkor az élek szerint tagolt formula:

$$W = \sum_e N_1(e) N_2(e) \quad (1)$$

Wienernek csak körmentes gráfokra érvényes, élek szerint tagolt formuláját Lukovits és Gutman 1994-ben általánosította kört is tartalmazó (ciklusos) rendszerekre [28]. Az általános, élek szerint tagolt formula a következő:

$$W = \sum_e \sum_{i < j} [p_{ij}(e)/p_i] \quad (2)$$

ahol p_{ij} azon utak teljes száma az i és j csúcsok között, melyek hossza $l(i,j)$. Azoknak a fenti utaknak a száma pedig, amelyek tartalmazzák az e élt $p_{ij}(e)$. Lukovits kifejlesztett egy hatékony algoritmust is a Wiener-index él járulékaiknak kiszámítására [4].

Hosoya 1971-ben [29] megadott gráfelméleti definíciója a Wiener-indexre számítástechnikailag sokkal egyszerűbb. Eszerint egy G molekuláris gráf W Wiener indexe megegyezik a \mathbf{D} távolságmátrix nem diagonális mátrixelem összegének a felével:

$$W = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\mathbf{D}]_{ij} \quad (3)$$

ahol $[\mathbf{D}]_{ij}$ ábrázolja a legrövidebb út hosszát G -ben az i és j csúcsok között.

A G gráf \mathbf{D} távolság mátrixa az a valós szimmetrikus $V \times V$ mátrix, melyre [30]:

$$[\mathbf{D}]_{ij} = \begin{cases} l(i,j) & \text{if } i \neq j \\ 0 & \text{if } i = j \end{cases} \quad (4)$$

ahol $l(i,j)$ a élek minimális száma G -ben i és j között. Nagy rendszerre a távolságmátrix felállítását meglehetősen bonyolult. Létezik igen hatékony számítógépes program a távolság mátrix és a Wiener-index kiszámítására [31].

A Wiener-index jelentős alkalmazásra került QSPR és QSAR vizsgálatokban [pl., 9,10,32-34].

2.2. Részleges Wiener-indexek

A következő kifejezés bevezetésével Lukovits [10] különböző kötéstípusok járulékat tanulmányozta a Wiener-indexben:

$$W = W_S + W_D + W_T + W_A \quad (5)$$

ahol W_S az egyes kötések, W_D a kettős kötések, W_T a hármas kötések, és W_A az aromás kötések járuléka a vizsgált molekulában.

2.3. Módosított Wiener-index

Az mW módosított Wiener-indexet az eredeti Wiener-módszer módosításával kaphatjuk: "Szorozd össze egy kiválasztott él két végén található csúcsok számának reciprokát és összegezd ezt a mennyiséget minden élre". Eszerint, az eredeti Wiener-féle, élek szerint tagolt formulának Nikolić *et al.* [35] által 2001-ben bevezetett módosítása így alakul:

$${}^mW = \sum_e \frac{1}{N_1(e)} \frac{1}{N_2(e)} \quad (6)$$

ahol mW jelöli a módosított Wiener-indexet. A fenti formula csak körmentes gráfokra használható és eddig csak meglehetősen korlátozottan került alkalmazásra.

2.4. HiperWiener-index

A WW hiper Wiener-indexet Randić [36] vezette be 1993-ban. Algoritmusában azonban csak körmentes szerkezetekre alkalmazható. Lukovits *et al.* [37,38] hamar megmutatta, hogy WW minden szerkezetre kiszámítható a következő formulával:

$$WW = (1/4) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ [D]_{ij} + [D]_{ij}^2 \} \quad (7)$$

Ez átírható, mint:

$$WW = W/2 + (1/4) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [D]_{ij}^2 \quad (8)$$

Lukovits fákat tanulmányozott extrémális hiper Wiener-indexek [39] segítségével és részt vett WW-index valamint változatainak kiszámítását adó algoritmusok tervezésében abból a célból, hogy aciklusos és ciklusos molekulák elágazásait megkülönböztessék és jellemezzék [3,12,40,41].

A hiper Wiener-indexet némi sikerrel alkalmazták QSPR modellezésben [pl., 16,32].

2.5. A Wiener-index multiplikaív változata

A G gráf $\pi(W)$ multiplikatív Wiener-indexe megegyezik a gráf összes csúcspárjára kiszámított legrövidebb távolságok szorzatával [42,43].

$$\pi(W) = \prod_{i < j} (D)_{ij} \quad (9)$$

Mivel ez az index még kis molekulák gráfjára is elég nagy, például 288 illetve 3456 pentánra valamint hexánra, a szerzők $\ln \pi(W)$ használatát javasolták $\pi(W)$ helyett QSPR modellezésekben.

2.6. Pasaréti-index

A P Pasaréti-index egy összes út változata a Wiener-indexnek [6,8,17]. Definíciója:

$$P = \sum_{i < j} \sum p_{ij} \quad (10)$$

ahol p_{ij} jelöli az i és j csúcsok közötti utat, melynek távolsága $|p_{ij}|$. Az összegezés minden i és j csúcs párra és minden köztük lévő útra van kiterjesztve. A Pasaréti-indexet sikeresen alkalmazták szerkezettől függő forráspont meghatározására ciklusos és aciklusos szénhidrogénekben [17].

E szomorú alkalommal érdemes megemlíteni a Pasaréti-index kifejezés eredetét. Azért ez a neve, mert néhai Lukovits István lakásában lett megalkotva Budapest kedves körzetében, Pasaréten. Néhány évvel később Budapest egy másik részére költözött, ahol befejezte evilági napjait.

2.7. Vérhalom-index

A Pasaréti-index exponenciálisan függ a gráf csúcsainak N számától. Ez lehetetlenné teszi alkalmazását szerkezet-tulajdonság-aktivitás modellezésben, mivel túlságosan nagy értéket vesz fel a molekulák homológ sorozatán. Emiatt átalakították egy numerikusan sokkal inkább használható változattá, melynek neve Vérhalom-index és V a jele. Elég egyszerű a definíciója:

$$V = P/n \quad (11)$$

ahol n -et úgy kapjuk, hogy a molekuláris gráf összes útjának számát osztjuk $N(N-1)/2$ -vel.

A Vérhalom-index ugyanazon molekulákra és tulajdonságokra bizonyult sikeresnek, mint a Pasaréti-index [17].

Honnan kapta nevét a Vérhalom-index? Ez is kapcsolatban van egyikünk (N. T.) budapesti látogatásával. A Vérhalom-index néhai Lukovits István munkahelyi irodájában, a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében, Budapest Vérhalom körzetében lett megalkotva. Innen a neve.

2.8. Harary-index

A Harary-index-et H -val jelölik és 1993-ban egymástól függetlenül fedezte fel Plavšić *et al.* [44] és Ivanciuc *et al.* [45]. A D^r reciprok-távolság mátrix nem diagonális mátrixelemeinek összegének a felével definiáljuk:

$$H = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [D^r]_{ij} \quad (12)$$

A D^r reciprok-távolság mátrix könnyen megkapható a D^r távolság mátrix $[D]_{ij}$ elemeinek a reciprokából [30]:

$$[D^r]_{ij} = 1/[D]_{ij}, \quad i \neq j \quad (13)$$

és a $[D^r]_{ii}$ diagonális mátrixelemek értéke definíció szerint nulla. A Harary-indexet is QSPR modellezésben alkalmazták [pl., 17,33,44,45].

2.9. Hiper Harary-index

A HH hiper Harary-indexet Diudea [46] vezette be és ő használta 1997-ben. Definíciója nagyon hasonlít a hiper Wiener-index definíciójára. Vegyük azt az összeget, amelyet a $[D^r]_{ij}$ reciprok távolságok és $[D^r]_{ij}^2$ négyzetük összegének a negyede alkot:

$$HH = (1/4) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ [D^r]_{ij} + [D^r]_{ij}^2 \} \quad (14)$$

Ez átírható mint:

$$HH = H/2 + (1/4) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [D^r]_{ij}^2 \quad (15)$$

A hiper Harary-index korlátozott alkalmazásban részesült szerkezet-tulajdonság modellezésekben [pl., 18,33].

2.10. Detour- index

A Detour-indexet, ezen a néven, Lukovits [5] használta 1996-ban. Egy évvel korábban vezette be Amić és Trinajstić [47] Wiener-szerű index néven. Az ω Detour-indexet ugyanúgy definiáljuk, mint a W Wiener-indexet, vagyis egyenlő a Δ detour-mátrix mátrixelem összegének a felével:

$$\omega = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\Delta]_{ij} \quad (16)$$

ahol $[\Delta]_{ij}$ jelöli a G gráf i és j csúcsai közötti leghosszabb út hosszát.

A G gráf Δ detour-mátrixa egy olyan $V \times V$ méretű valószínű szimmetrikus mátrix, melyre [30]:

$$[\Delta]_{ij} = \begin{cases} L(i,j) & \text{if } i \neq j \\ 0 & \text{if } i = j \end{cases} \quad (17)$$

ahol $L(i,j)$ az élek maximális száma G i és j csúcsai között. Nagy rendszerre nem könnyű a detour-mátrix elkészítése, bár konstruálására számos eljárás létezik [pl., 47-49]. Lukovits is részt vett detour-mátrixok számításában. Razinggerrel [50] kifejlesztettek egy számítógépes programot Amić és Trinajstić [47] addig papíron és ceruzával használható útkövetési módszerére. A detour-index jelentős alkalmazásra talált a QSPR eljárásban [pl., 5,14,18,33,47,51,52].

2.11. Hiper detour-index

Lukovits [5,53] javasolta a hiper detour-indexet, amelynek a jele $\omega\omega$. Hasonló a definíciója, mint a WW hiper Wiener-indexnek és a HH hiper Harary-indexnek. Tehát vegyük azt az összeget, amelyet a $[\Delta]_{ij}$ nem diagonális detour-mátrix elem és $[\Delta]_{ij}^2$ négyzetük összegének a negyede alkot:

$$\omega\omega = (1/4) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ [\Delta]_{ij} + [\Delta]_{ij}^2 \} \quad (18)$$

Ezt az egyenletet átalakíthatjuk, mint:

$$\omega\omega = \omega/2 + (1/4) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\Delta]_{ij}^2 \quad (19)$$

Mivel a W Wiener-index és az ω detour-index aciklusos szerkezetekre megegyezik, ugyanez igaz a megfelelő hiper párjaikra is.

A hiper detour-index mérsékelt alkalmazásra lelt a szerkezeti tulajdonság modellezésben [pl., 17,18,33].

2.12. A detour-index multiplikatív változata

Analógiában a Wiener-index multiplikatív változatával, Lukovits és Trinajstić [54], elkészítette a detour-index $\pi(\omega)$ multiplikatív változatát is.

A G gráf $\pi(\omega)$ indexe megegyezik G összes csúcs párjára kapott maximális távolságok szorzatával.

$$\pi(\omega) = \prod_{i < j} (\Delta)_{ij} \quad (20)$$

Erre is javasolták $\ln\pi(\omega)$ használatát $\pi(\omega)$ helyett QSPR modellezésben. Az $\ln\pi(W)$ és $\ln\pi(\omega)$ deskriptorok természetesen megegyeznek egymással aciklusos szerkezetekben. Lukovits korai halála miatt a szerzők nem fejezték be ennek deskriptornak a kutatását.

2.13. Kirchhoff- index

A Kf Kirchhoff-indexet az ellenállás-távolság mátrix segítségével definiáljuk [55]:

$$Kf = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\Omega]_{ij} \quad (21)$$

ahol $[\Omega]_{ij}$ jelöli a G gráf i és j csúcsai között az ellenállás-távolságot. Klein és Randić [56] vezette be 1993-ban az ellenállás-távolság fogalmát abból a célból, hogy újabb lehetséges metrikákat is megvizsgáljanak. Ahogy azt a közelmúltban Palacios [58] megmutatta, ezt a definíciót már 1949-ben bevezette Foster [57] más megfontolásból.

Az Ω -val jelölt ellenállás-távolság mátrixot a következő képen definiáljuk [30]:

$$[\Omega]_{ij} = \begin{cases} r(i,j) & \text{if } i \neq j \\ 0 & \text{if } i = j \end{cases} \quad (22)$$

ahol $r(i,j)$ az i és j csúcsok közötti ellenállás-távolság. 2002-ben, Lukovits részvételével Laplace-mátrixon [30,59,60] alapuló algoritmust javasoltak az ellenállás-távolság mátrix hatékony kiszámítására [19]. Az L Laplace-mátrixot a következő mátrix különbség definiálja [30]:

$$L = V - A \quad (23)$$

ahol V a fokmátrix és A a G molekuláris gráf szomszédsági mátrixa. A V fokmátrix a következő diagonális mátrix:

$$[V]_{ii} = d(i) \quad (24)$$

ahol $d(i)$ a G gráf i csúcsának a foka. Az A szomszédsági

mátrix elemei egyenlők 1-el vagy 0-val attól függően, hogy a megfelelő két csúcs szomszédos vagy nem szomszédos.

2.14. Hányados mátrixok és Wiener-összeg

A hányados mátrix fogalmát Randić [61] vezette be és később további hányados mátrix és vele kapcsolatos Wiener-összeg index került megfogalmazásra és alkalmazásra [pl., 17,61-64]. Itt csak négy WS Wiener-összeg indexet tekintünk át, mivel fejlesztésükben és alkalmazásukban részt vett Lukovits is a ciklusos és a policiklusos gráfok vizsgálatában [19], továbbá aciklusos valamint ciklusos szénhidrogének szerkezet-forráspont modellezésében [17]. Eddig még nem használták ki kelőképpen a WS indexeket szerkezet-tulajdonság modellezésben.

2.14.1. A \mathbf{D}/Δ mátrix Wiener-összeg indexe

A $\mathbf{WS}(\mathbf{D}/\Delta)$ –el jelölt Wiener-összeg indexet a molekula G gráfjának \mathbf{D}/Δ hányados mátrix diagonális elemösszegének felével definiáljuk:

$$\mathbf{WS}(\mathbf{D}/\Delta) = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\mathbf{D}]_{ij} / [\Delta]_{ij} \quad (25)$$

A \mathbf{D}/Δ mátrix definíciója [30]:

$$[\mathbf{D}/\Delta]_{ij} = \begin{cases} [\mathbf{D}]_{ij} / [\Delta]_{ij} & \text{if } i \neq j \\ 0 & \text{if } i = j \end{cases} \quad (26)$$

Randić [61] bevezette az RS átlagos sor-összeg indexet mint a ciklikusság mértékét. Az RS index triviálisan kapcsolatba hozható a WS indexel, mint:

$$RS = 2WS/N$$

Tehát RS csak kis mennyiségű információt ad szemben a WS -el. A $\mathbf{WS}(\mathbf{D}/\Delta)$ mennyiséget is alkalmazták egyes alkánok és cikloalkánok szerkezet-forráspont meghatározására [17].

2.14.2. A Δ/\mathbf{D} mátrix Wiener-összeg indexe

A $\mathbf{WS}(\Delta/\mathbf{D})$ Wiener-összeg indexet úgy definiáljuk, mint a G molekuláris gráf Δ/\mathbf{D} hányados mátrixának diagonális elemösszegének a felét:

$$\mathbf{WS}(\Delta/\mathbf{D}) = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\Delta]_{ij} / [\mathbf{D}]_{ij} \quad (27)$$

Az Δ/\mathbf{D} mátrixot könnyen megkaphatjuk a \mathbf{D}/Δ mátrixból egyszerűen invertálva a nem diagonális mátrixelemeket [30]:

$$[\Delta/\mathbf{D}]_{ij} = \begin{cases} [\Delta]_{ij} / [\mathbf{D}]_{ij} & \text{if } i \neq j \\ 0 & \text{if } i = j \end{cases} \quad (28)$$

A $\mathbf{WS}(\Delta/\mathbf{D})$ index használhatónak bizonyult aciklusos és ciklusos szénhidrogének [16] és benzol származékok [62] szerkezet-forráspont modellezésére .

2.14.3. A \mathbf{D}/Ω mátrix Wiener-összeg indexe

Egy másik Wiener-összeg index a $\mathbf{WS}(\mathbf{D}/\Omega)$, amit a G gráf \mathbf{D}/Ω hányados mátrix diagonális elemösszegének a fele definiál [19]:

$$\mathbf{WS}(\mathbf{D}/\Omega) = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\mathbf{D}]_{ij} / [\Omega]_{ij} \quad (29)$$

A \mathbf{D}/Ω mátrix definíciója [30]:

$$[\mathbf{D}/\Omega]_{ij} = \begin{cases} [\mathbf{D}]_{ij} / [\Omega]_{ij} & \text{if } i \neq j \\ 0 & \text{if } i = j \end{cases} \quad (30)$$

Ezt az indexet eddig még csak ötös gyűrűt tartalmazó gráfok ciklusosságára, Platon-i testekre , C_{60} és C_{70} fullerénekre [19] alkalmazták.

2.14.4. A Ω/\mathbf{D} mátrix Wiener-összeg indexe

Az Ω/\mathbf{D} mátrix Wiener-összeg indexét $\mathbf{WS}(\Omega/\mathbf{D})$ jelöli, melyet kirchoff-összeg indexnek is neveznek és KfS-el jelölnek [19]. A következő a definíciója:

$$KfS = \mathbf{WS}(\Omega/\mathbf{D}) = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\Omega]_{ij} / [\mathbf{D}]_{ij} \quad (31)$$

Az Ω/\mathbf{D} hányados mátrixot könnyen megkapjuk a \mathbf{D}/Ω mátrixból egyszerűen invertálva a diagonális elemeit [30]:

$$[\Omega/\mathbf{D}]_{ij} = \begin{cases} [\Omega]_{ij} / [\mathbf{D}]_{ij} & \text{if } i \neq j \\ 0 & \text{if } i = j \end{cases} \quad (32)$$

A $\mathbf{WS}(\Omega/\mathbf{D})$ indexet vagy a KfS Kirchoff-összeg indexet policiklusos gráfok négy osztályának ciklusosság mértékének meghatározására használták, mint : az öt csúcsot tartalmazó gráfok, a Platon-i testeket ábrázoló Schlegel gráfok, C_{60} és C_{70} fullerének.

3. Záró megjegyzések

Lukovits István legalább 106 közleményt publikált. Neve alatt 102 van felsorolva a *Web of Science* honlapján (2008. február 20-ai állapot). Ez a forrás nem tartalmazza négy munkáját.

Az egyiket itt elsőként hivatkozunk, és Lukovits általánosított Wiener-index-ét ismerteti kettős kötést tartalmazó molekulákra és alkalmazásként egyes alkánok, cikloalkánok, alkének és cikloalkének partíciós együtthatóira. Lehetséges, hogy ez a cikk azért nincs felsorolva, mert a folyóirat, ahol publikálták, a *Reports in Molecular Theory* (Szerkesztő: Gábor Náray-Szabó és Harel Weinstein, CRC Press) igen rövid életű volt, csak két példányt élt meg 1990-ben. Ennek ellenére a közleményt Todeschini és Consonni tárgyalta kézikönyvében [33].

A második hiányzó munkára itt 8-ként hivatkozunk. Ebben Lukovits a Wiener-féle gráf invariánsokat ismerteti. A *Web of Science* nem tünteti fel, mivel nem tartalmaz könyveket.

A harmadik hiányzó cikket mi 28-ként hivatkozzuk. Ebben Lukovits és Gutman a Wiener-szám élek szerinti felbontását adta meg. A publikálás idején MATCH még nem volt nyilvántartva a *Web of Science*-on és ezért nem szerepel a listán. Ezt a közleményt is ismertette Todeschini és Consonni kézikönyvükben [33].

A negyedik hiányzó cikk sorszáma nálunk 65. Ebben Lukovits izomerek generálásának a formuláját adja meg és az International Conference on the Role of Topology in Chemistry (Athens, GA, March 20-24, 2001) konferencián tartott előadását mutatja be.

Valószínű, hogy a már fent említett ok miatt nem tartalmazza *Web of Science* listája, ugyanis ez is könyv alakban jelent meg.

Utolsó, post mortem közölt dolgozata a 66-ös. A *Web of Science* 102 cikket tartalmazó listáján is szerepel. Ebben a szerzők szén nanocsövek aromaticitását elemezték és Lukovits István meghívott előadóként tartott azon előadását tartalmazza, amit a 21st Dubrovnik International Course and Conference MATH/CHEM/COMP 2006 (Dubrovnik, June 19-24, 2006) konferencián mutatott be.

A 106 közlemény közelítően a következő osztályokba sorolható: 26 foglalkozik molekuláris deszkriptorok fejlesztésével és számításával, 23 kémiai gráfelméleti problémákkal, 32 különféle deszkriptorok szerkezeti-tulajdonság-aktivitás modellezésével, 15 kvantumkémiai tanulmányokkal, 4 nanocsövekkel, 4 korrózió elleni védelemmel, egy tudományfilozófiával és egy kémiai információval.

Hivatkozások

- Lukovits, I. *Reports Mol. Theory* **1990**, *1*, 127.
- Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 503.
- Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 1079.
- Lukovits, I. *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 99.
- Lukovits, I. *Croat. Chem. Acta* **1996**, *69*, 873.
- Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1998**, *38*, 125.
- Lukovits, I. *Croat. Chem. Acta* **1998**, *71*, 449.
- Lukovits, I. in: *QSPR/QSAR Studies by Molecular Descriptors*, edited by Diudea, M.V. Nova Science Publishers, Huntington, NY, **2001**, p. 31.
- Lukovits, I. *J. Chem. Soc. Perkin* **1988**, *2*, 1667.
- Lukovits, I. *Quant. Struct.-Act. Relat.* **1990**, *9*, 227.
- Lukovits, I. *Int. J. Quantum. Chem.: Quantum Biology Symp.* **1992**, *19*, 217.
- Lukovits, I. *Comput. Chem.* **1995**, *19*, 27.
- Zhu, H.Y.; Klein D.J.; Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 420.
- Diudea, M.V.; Katona, G.; Lukovits, I.; Trinajstić, N. *Croat. Chem. Acta* **1998**, *71*, 459.
- Lukovits, I.; Nikolić S.; Trinajstić, N. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *71*, 217.
- Lukovits, I.; Nikolić, S.; Trinajstić, N. *Croat. Chem. Acta* **2000**, *73*, 957.
- Lučić, B.; Lukovits, I.; Nikolić S.; Trinajstić, N.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 527.
- Trinajstić, N.; Nikolić, S.; Basak, S.C.; Lukovits, I. *SAR QSAR Environ. Res.* **2001**, *12*, 31.
- Babić, D.; Klein, D.J.; Lukovits, I.; Nikolić S.; Trinajstić, N. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *90*, 166.
- Trinajstić, N.; Živković, T. *Kémiai Közlemények* **1975**, *44*, 460.
- Harary, F. *Graph Theory*, Addison-Wesley, Reading, MA, **1971**, 2nd printing.
- Wilson, R.J. *Introduction to Graph Theory*, Oliver & Boyd: Edinburgh, **1974**, 2nd printing.
- Trinajstić, N. *Chemical Graph Theory*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1983**; 2nd revised edition, **1992**.
- Gutman I.; Polansky, O.E. *Mathematical Concepts in Organic Chemistry*, Springer: Berlin, **1986**.
- Wiener, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 17.
- Rouvray, D.H. in: *Topology in Chemistry – Discrete Mathematics of Molecules*, edited by D.H. Rouvray and R.B. King, Horwood, Chichester, **2002**, p. 1.
- Nikolić, S.; Trinajstić, N.; Mihalić, Z. *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 105.
- Lukovits, I.; Gutman, I. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **1994**, *31*, 133.
- Hosoya, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1971**, *44*, 2332.
- Janežič, D.; Miličević, A.; Nikolić, S.; Trinajstić, N. *Graph-Theoretical Matrices in Chemistry*, The University of Kragujevac: Kragujevac, **2007**.
- Müller, W.R.; Szymanski, K.; von Knop, J.; Trinajstić, N. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 170.
- Devillers J.; Balaban, A.T. Editors. *Topological Indices and Related Descriptors in QSAR and QSPR*, Gordon & Breach: Amsterdam, **1999**.
- Todeschini, R.; Consonni, V. *Handbook of Molecular Descriptors*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- Rouvray, D.H.; King, R.B. Editors, *Topology in Chemistry – Discrete Mathematics of Molecules*, Horwood: Chichester, **2002**.
- Nikolić, S.; Randić M.; Trinajstić, N. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 319.
- Randić, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 478.
- Lukovits, I.; Linert, W. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 899.
- Klein, D.J.; Lukovits, I.; Gutman, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1995**, *35*, 50.
- Gutman, I.; Linert, W.; Lukovits, I.; Dobrynin, A.A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, *37*, 349.
- Linert, W.; Renz, F.; Kleestorfer K.; Lukovits, I. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *337*, 121.
- Linert, W.; Renz, F.; Kleestorfer, K.; Lukovits, I. *Comput. Chem.* **1995**, *19*, 395.
- Gutman, I.; Linert, W.; Lukovits, I.; Tomović, Ž. *Monat. Chem.* **2000**, *131*, 421.
- Gutman, I.; Linert, W.; Lukovits, I.; Tomović, Ž. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, *40*, 113.
- Plavšić, D.; Nikolić, S.; Trinajstić, N.; Mihalić, Z. *J. Math. Chem.* **1993**, *12*, 235.
- Ivanciuc, O.; Balaban, T.-S.; Balaban, A.T. *J. Math. Chem.* **1993**, *12*, 309.
- Diudea, M. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, *37*, 292.
- Amić, D.; Trinajstić, N. *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 53.
- Trinajstić, N.; Nikolić, S.; Mihalić, Z. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 415.
- Trinajstić, N.; Nikolić, S.; Lučić, B.; Amić, D.; Mihalić, Z. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, *37*, 631.
- Lukovits, I.; Razinger, M. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, *37*, 283.
- Nikolić, S.; Trinajstić, N.; Jurić A.; Mihalić, Z. *Croat. Chem. Acta* **1996**, *69*, 1577.
- Nikolić, S.; Trinajstić, N.; Mihalić, Z. in: *Topological Indices and Related Descriptors in QSAR and QSPR*, Edited by J. Devillers and A.T. Balaban Gordon & Breach: Amsterdam, **1999**, p. 279.
- Linert, W.; Lukovits, I. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **1997**, *35*, 65.
- Lukovits, I.; Trinajstić, N. unpublished results.

55. Bonchev, D.; Balaban, A.T.; Liu, X.; Klein, D.J. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *50*, 1.
56. Klein, D.J.; Randić, M. *J. Math. Chem.* **1993**, *12*, 81-95.
57. Foster, R.M. in: *Contributions to Applied Mechanics*, Reissner Anniversary Volume, Edwards Brothers, Ann Arbor, MI, **1949**, p. 333.
58. Palacios, J.L. *Methodol. Comput. Appl. Probab.* **2004**, *6*, 381.
59. Mohar, B. in: *MATH/CHEM/COMP 1988*, edited by A. Graovac, Elsevier, Amsterdam, **1989**, p. 1.
60. Trinajstić, N.; Babić, D.; Nikolić, S.; Plavšić, D.; Amić, D.; Mihalić, Z. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 368.
61. Randić, M.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 403.
62. Plavšić, D.; Trinajstić, N.; Amić, D.; Šoškić, M. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1075.
63. Nikolić, S.; Plavšić, D.; Trinajstić, N. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **2001**, *44*, 361.
64. Klein, D.J.; Ivanciuc, O. *J. Math. Chem.* **2002**, *30*, 271.
65. Lukovits, I. in: *Topology in Chemistry – Discrete Mathematics of Molecules*, edited by D.H. Rouvray and R.B. King, Horwood: Chichester, **2002**, p.333.
66. Lukovits, I. ; Kármán, F.H.; Nagy, P.M.; Kálmán, E. *Croat. Chem. Acta* **2007**, *80*, 233.

Distance-Related Molecular Descriptors

A brief review of various molecular descriptors based on graph-theoretical distances is presented with a special emphasis on those

distance-descriptors in whose development István Lukovits has been involved.

Benzoid szénhidrogének aromás és lokális aromás tulajdonságairól[§]

Robert PONEC^a, Stijn FIAS^b, Patrick BULTINCK^b, Ivan GUTMAN^{c*} és Sonja STANKOVIC^c

^aKémiai Folyamat Alapjai Intézet, Cseh Tudományos Akadémia, Suchdol, 165 02 Prága 6, Cseh Köztársaság

^bGhenti Egyetem, Szervetlen és Fizikai Kémiai Tanszék, Krijgslaan 281, B-9000 Ghent, Belgium

^cKragujevaci Egyetem, Tudományos Fakultás, P.O.B. 60, 34000 Kragujevac, Szerbia

1. Bevezetés

Lukovits István az elméleti és matematikai kémia számos területén végzett kutatómunkát. Rövid, de igen eredményes tudományos karrierjének utolsó periódusában főként a policiklusos konjugált molekulák aromás tulajdonságaival foglalkozott, elsősorban a nanocsövekkel¹⁻⁴ és a benzoid rendszerekkel⁵⁻⁸ kapcsolatban. Vizsgálta a Kekulé szerkezeti számokat,^{1,6-8} konjugált áramköröket,^{2,3} rezonancia energiákat,⁵ valamint a szén nanocsövek különféle aromás jellegzetességeit⁴. A jelen dolgozatban István fenti munkáit követjük a különféle aromás típusok mértékei és indexei között fennálló eltérések kiküszöbölésére fókuszálva.

Az aromáság az egyik leggyümölcsözőbb – ugyanakkor ellentmondásos kémiai fogalom.⁹⁻¹⁶ Számos aromás vegyület kellemes illatú – innen ered az elnevezés. Ilyen például a keserűmandula olajban található benzaldehid, az anethol az ánizsmagban és a cinnamaldehyd a fahéjban. Elég hamar felismerték azonban, hogy az "aromás" vegyületek legtöbbje egyáltalán nem aromás (illatos), az elnevezés mégis megmaradt. Megjegyzendő azonban, hogy a kémikusok máig nem fogadtak el precíz definíciót az "aromáság"-ra. Tény, hogy a sok eltérő és néha kölcsönösen ellentmondó definíció jelentős félreértésekhez vezet az elméleti kémikusok között, de ugyanakkor lehetővé tesz különféle irányú kutatásokat. Igaz ugyan, hogy minden kémikus többnyire elfogadja és némi intuícióval meg is érti, hogy milyen molekuláris tulajdonságok tartoznak az aromáság fogalmához, a helyzet sokkal bonyolultabbá válik, ha egyes molekulák aromásági fokát kell számszerűen összehasonlítani.¹⁷⁻¹⁹ A különféle aromásági kritériumok alapján meghatározott értékek gyakran ellentmondóak. Ez okozza a fő problémát, azt, hogy az aromáság fogalma egyszerre rendkívül inspiráló, de ugyanakkor kissé ellentmondásos. Ezen ellentmondások létezését rendszerint annak tulajdonítják, hogy az aromáság sokváltozós tulajdonság. Példaként említik a klasszikus (strukturális és energetikai) és a mágneses aromásági kritériumok között fennálló úgynevezett ortogonalitást^{19,22-24}. Ezt az értelmezést ugyan széles körben elfogadták, a frissebb elméleti vizsgálatokra épülő részletesebb analízisek azonban világosan megmutatták, hogy nincs belső ellentmondás a klasszikus és a mágneses aromásági mértékek között, hogyha az összehasonlításban az egyes, a policiklikus aromás szénhidrogének (PAH = polycyclic aromatic hydrocarbons) belüli gyűrűk lokális aromás indexeit vesszük számításba.²⁵⁻³⁶

Ebben a tanulmányban az a célunk, hogy kövessük a fenti elméleti analízisek eredményeit és megmutassuk, hogy szigorú párhuzam áll fenn a mozgékony π -elektronok ciklikus elrendeződéséből eredő energianyereségét jellemző indexek között. Erre példa az az index, amely elsősorban a PAH-beli ciklikus konjugáció energetikai hatásainak az értelmezésére irányul az úgynevezett *ef*-értékek³⁷⁻³⁹ felhasználásával. Tanulmányunk fő célja az, hogy kvantitatívan demonstráljuk a szoros összefüggést eme különleges lokális indextípus és a mozgékony π -elektronok ciklikus delokalizációjának a mértéke között, mely utóbbi a PAH-beli egyes gyűrűkben alakul ki és számszerűen az úgynevezett sokcentrumos kötésindexekkel (MBI = multicenter bond indices) mérhető.

2. Elmélet

2.1 Sokcentrumos kötésindexek

A sokcentrumos kötésindexek olyan molekulák delokalizált sokcentrumos kötéseit jellemzik, mint például a nemklasszikus szénhidrogének, elektronhiányos boránok, lítiumozott szénhidrogének, stb.^{33,34,40-44}

Eredeti definícióját később úgy általánosították, hogy a sokcentrumra kiterjedő olyan ciklikus delokalizáció leírására is alkalmas legyen, mint amilyen a policiklikus aromás szénhidrogének egyedi benzoid gyűrűiben található^{35,45}. Az ennek megfelelő 6-centrumos kötésindex az (1) egységfelbontásbeli 6-centrumos ($k=6$) tag esetén.

$$\frac{Tr(PS)^{(k)}}{2^{k-1}} = N = \sum_A \Delta_A^{(k)} + \sum_{A,B} \Delta_{AB}^{(k)} + \sum_{A<B<C} \Delta_{ABC}^{(k)} + \dots + \sum_{A<B<C\dots K} \Delta_{ABC\dots K}^{(k)} \quad (1)$$

Ez az index ugyan korrekten írja le a benzoid gyűrűkben kialakuló ciklikus delokalizáció legfontosabb jellegzetességeit, de ilyen indexek gyakorlati alkalmazhatósága némileg korlátozott az $\frac{1}{2}^{(k-1)}$ normalizációs tényező jelenléte miatt, mert így az indexek értékei gyorsan csökkennek a növekedtével. A fenti hiányosság kiküszöbölésére, valamint a többcentrumra kiterjedő sokcentrumos kötések leírására is alkalmasabb tételére igen hasznos lesz visszatérni Sannigrahi és Kar⁴¹ eredeti javaslatához és az általános k -centrumos kötésindexet így definiálni:

$$Tr(PS)^k = 2^{(k-1)} N = \sum_A MCI_A^{(k)} + \sum_{A<B} MCI_{AB}^{(k)} + \dots + \sum_{A<B<C\dots K} MCI_{ABC\dots K}^{(k)} \quad (2)$$

Ezen renormalizáción belül, az A-F atomokat tartalmazó benzolgyűrűbeli ciklikus delokalizáció kiterjedését jellemző (1) általános formula az alábbira redukálódik:

[§]fordította Biczó Géza

*Levelező szerző, e-mail: gutman@kg.ac.yu

$$SCI = 2^5 \Delta_{ABC...F}^{(6)} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \dots \sum_{\xi \in F} \Gamma_i [(PS)_{\mu\nu} (PS)_{\nu\xi} \dots (PS)_{\xi\mu}], \quad (3)$$

ahol P a töltés-kötésrend mátrix, S az átfedési mátrix, μ, ν, \dots, ξ jelölik a bázisfüggvényeket és Γ az a permutációs operátor, amely az atomok indexeinek mind a 6! lehetséges permutációját veszi figyelembe. Természetesen a sokcentrumos indexek fenti általánosítása nem csak a 6-centrumos delokalizációra alkalmazható, hanem hasonló indexeket számíthatunk ki nagyobb fragmentumokra, többek között a 10, 14, stb. centrumosokra, azaz a naftalinra, antracénra, fenantrénre, pirénre és az adott PAH-ban előforduló egyéb π -elektronos részegységekre is.

2.2. A ciklusok energiaeffektusai

A teljes π -elektron energiának a ciklusoktól való függését (a HMO közelítésben és β egységben kifejezve, ahol β a szén-szén rezonanciaintegrál értéke) sokat tanulmányozták és viszonylag jól megértették; a részletek az idézett könyvben,⁴⁶ az összefoglalókban^{47,48} és a hivatkozásaikban megtalálhatók. A Sachs tétel⁴⁹ alkalmazva a Coulson-féle integrál formulára⁵⁰ megvizsgálhatjuk E függését a policiklikus conjugált molekulákban,^{51,52} előforduló ciklusoktól. Matematikai megfontolásokkal kifejezhetjük egy Z ciklusnak a teljes π -elektron energiára gyakorolt hatását. Az így kapott képlet:

$$ef(G, Z) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\phi(G, ix)}{\phi(G, ix) + 2\phi(G - Z, ix)} \right| dx \quad (4)$$

Itt $\pi = 3,14\dots$, $i = \sqrt{-1}$, G a vizsgált molekulagráf^{53,54}, $G-Z$ a G -ből a Z ciklus törlésével kapott részgráf és $\phi(H, x)$ a H gráf karakterisztikus polinomja^{3,54}. Az az elmélet, amelyen a (3) egyenlet alapszik, valamint az alkalmazások számos példája megtalálható egy nemrégí összefoglalóban³⁷.

2.3 A számítási módszerek



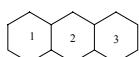
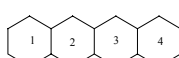
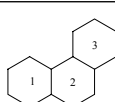

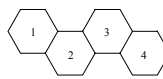
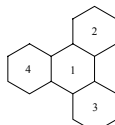
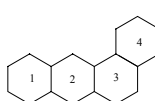
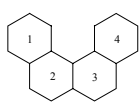
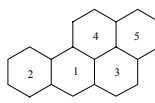
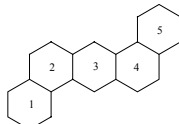
A sokcentrumos kötésindexek és az ef értékek számítását az 1. táblázatban megadott PAH-kra végeztük el a következő indextípusokra - az ott megadott számozás szerint:

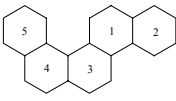
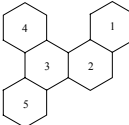

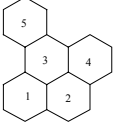
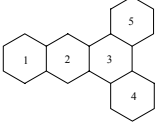
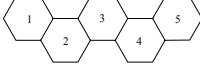
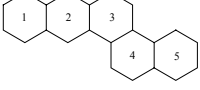
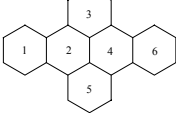
- I. 6-centrumos kötésindexek (SCI) és az ezeknek megfelelő ef értékek a PAH-kban előforduló összes 6-centrumos tagra
- II. 10-centrumos kötésindexek (TCI) és az ezeknek megfelelő ef értékek a PAH-kban előforduló összes 10-centrumos tagra
- III. 14-centrumos kötésindexek (FCI) és az ezeknek megfelelő ef értékek a PAH-kban előforduló összes 14-centrumos tagra. Ilyen áramkörből 3-féle létezik - az antracén, a fenantrén és a pirén megfelelői.

Az ef értékekkel való könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért a sokcentrumos kötésindexeket az úgynevezett pszeudo- π eljárással⁵⁵⁻⁵⁸ számítottuk ki az idealizált geometriákra - minden egyes esetben az összeillesztett benzolgyűrűk formális fúziójával. A fenti sokcentrumos kötésindexeknek és a 6- és 10-centrumos gyűrűk ezeknek megfelelő ef értékeinek a számított értékeit a 2 és 3 táblázatban foglaltuk össze. A 14-tagú gyűrűkre vonatkozó eredményeket itt nem közöljük; ezeket a szerzőktől lehet

megkapni.

1. Táblázat.

	1 Benzene
	2 Naphthalene
	3 Anthracene
	4 Tetracene
	5 Phenanthrene
	6 Pyrene
	7 Chrysene
	8 Triphenylene
	9 1,2-Tetraphene
	10 3,4-Benzophenanthrene
	11 3,4-Benzopyrene
	12 1,2,5,6-Dibenzoanthracene

	13 5,6 – Benzochrysene
	14 1,2,3,4- Dibenzophenanthrene
	15 1,2,7,8- Dibenzoanthracene
	16 1,2-Benzopyrene
	17 1,2,3,4- Dibenzoanthracene
	18 Picene
	19 2,3,7,8- Dibenzophenanthrene
	20 1,2-6,7-Dibenzopyrene

2. Táblázat. A számított 6-centrumos kötésiindexek (SCI) és az ezeknek megfelelő *ef* értékek a PAH-kban előforduló összes 6-centrumos tagra.

Molecule	Ring label	<i>ef</i> -(6) (in β units)	SCI
1	1	0.2729	1.5808
2	1	0.1211	0.8640
3	1	0.0951	0.6656
	2	0.0653	0.6048
4	1	0.0900	0.5888
	2	0.0535	0.5088
5	1	0.1586	1.0368
	2	0.0534	0.3936

6	1	0.1063	0.8256
	2	0.0528	0.3904
7	1	0.1465	0.9856
	2	0.0689	0.4960
8	1	0.0242	0.1760
	2	0.1910	1.1488
9	1	0.1048	0.7360
	2	0.0796	0.6592
	3	0.0431	0.2944
	4	0.1717	1.0880
10	1	0.1449	0.9728
	2	0.0693	0.4992
11	1	0.0504	0.4480
	2	0.1294	0.8736
	3	0.0455	0.3040
	4	0.0686	0.4992
	5	0.1050	0.8192
12	1	0.1665	1.0688
	2	0.0469	0.3264
	3	0.1001	0.7488
13	1	0.0633	0.4576
	2	0.1506	0.9984
	3	0.0907	0.6208
	4	0.0643	0.4640
	5	0.1489	0.9920
14	1	0.1369	0.9440
	2	0.0829	0.5728
	3	0.0304	0.2240
	4	0.1790	1.1136
	5	0.1813	1.1040
15	1	0.0469	0.3264
	2	0.1660	1.0656
	3	0.1002	0.7488
16	1	0.1243	0.8896
	2	0.0537	0.3904
	3	0.0245	0.1824
	5	0.1945	1.1584
17	1	0.1116	0.7744
	2	0.0908	0.6912
	3	0.0206	0.1344
	4	0.2003	1.1776

18	1	0.1505	0.9984
	2	0.0640	0.4640
	3	0.0903	0.6176
19	1	0.1020	0.7136
	2	0.0753	0.6432
	3	0.0542	0.3712
	4	0.0741	0.5344
	5	0.1427	0.9600
20	1	0.1928	1.1584
	2	0.0247	0.1792
	3	0.1472	0.9664

3. Táblázat. A számított 10-centrumos kötésindexek (SCI) és az ezeknek megfelelő *ef* értékek a PAH-kban előforduló összes 10-centrumos tagra.

Molecule	<i>ef</i> - (10) (in β units)	TCI	Circuit label
2	0.0709	0.5567	
3	0.0369	0.3612	
4	0.0275	0.2940	1+2
	0.0206	0.2684	2+3
5	0.0275	0.2568	
6	0.0198	0.1996	1+2
	0.0056	0.0469	2+3
7	0.0387	0.3254	1+2
	0.0118	0.1267	2+3
8	0.0102	0.1104	
9	0.0471	0.4086	1+2
	0.0139	0.1530	2+3
	0.0193	0.1858	3+4
10	0.0389	0.3244	1+2
	0.0118	0.1270	2+3
11	0.0281	0.2868	1+2
	0.0091	0.1073	1+3
	0.0091	0.1085	1+4
	0.0068	0.0490	3+4
	0.0139	0.1421	3+5
12	0.0223	0.2102	1+2
	0.0178	0.1788	2+3
13	0.0344	0.3000	1+2
	0.0160	0.1573	1+3
	0.0160	0.1578	3+4
	0.0349	0.3210	4+5

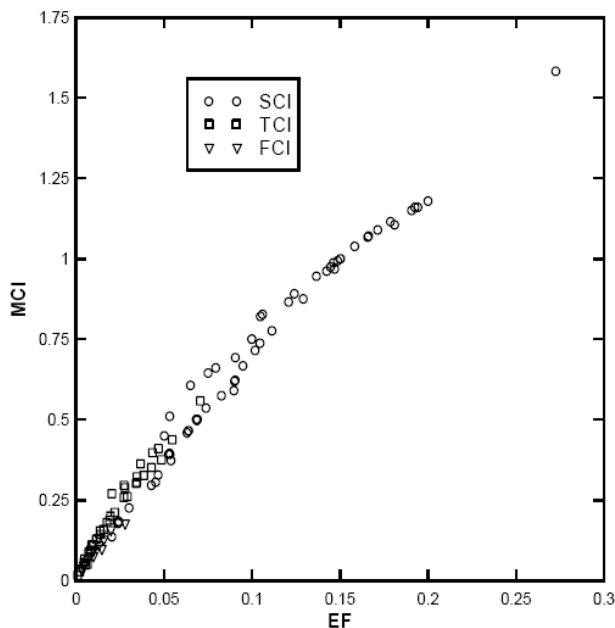
14	0.0488	0.3737	1+2
	0.0047	0.0553	2+3
	0.0144	0.1420	3+4
15	0.0224	0.2102	1+2
	0.0179	0.1788	1+3
16	0.0229	0.2148	1+2
	0.0074	0.0870	1+3
	0.0025	0.0262	2+3
	0.0095	0.1105	3+5
17	0.0549	0.4361	1+2
	0.0051	0.0655	2+3
	0.0073	0.0805	3+4
18	0.0348	0.3033	1+2
	0.0159	0.1576	2+3
19	0.0437	0.3955	1+2
	0.0198	0.1978	2+3
	0.0087	0.0933	3+4
	0.0431	0.3498	4+5
20	0.0099	0.1096	1+2
	0.0085	0.0931	2+3
	0.0012	0.0148	2+4

3. Eredmények és diszkusszió

A mozgékony π -elektronok ciklikus konjugációjából eredő energianyereség és a ciklikus delokalizáció kiterjedése közötti kapcsolat a legszembetűnőbbben az *ef* értékek és a konjugált áramkörök egyes típusaira vonatkozó sokcentrumos kötésindexek közötti összefüggéssel mutatható be. Mivel a ciklikus delokalizációból származó stabilizáló energijárulékok a ciklus méretével arányosan gyorsan csökkennek, először az *ef* értékek és a hatcentrumos kötésindexek (SCI) összefüggésére fókuszálunk. E két mennyiség közötti szoros párhuzamot mutatja az $R=0.986$ -os együtttható egyszerű lineáris korreláció:

$$SCI = 5.753ef + 0.108 \quad (5)$$

Az *ef* értékek és a hatcentrumos kötésindexek közötti fenti párhuzam azonban nem csak a benzolgyűrűk 6-centrumos járulékaire érvényes. Hasonló korrelációt figyelhetünk meg a 10- és 14-centrumos gyűrűkre is. Érdekes, hogy az indexek még ezekre a kiterjedtebb delokalizált rendszerekre is ugyanahhoz a korrelációs egyeneshez illeszkednek mint a benzol esetén. A fenti indexek közötti korreláció létezése, amelyek egyike az egyes konjugált áramkörök lokális energetikai járulékát tükrözi és a másikat nemrégiben eredményesen alkalmazták a PAH-kbeli gyűrűáram-sűrűségek térképeinek rekonstruálására²⁸, ilymódon világosan jelzi, hogy az aromasság energetikai és mágneses megnyilvánulásai valóban szorosan összefüggnek, továbbá hogy nincs ellentmondás a két létező indextípus között akkor, ha az összehasonlítás az egyes gyűrűk szigorúan lokális

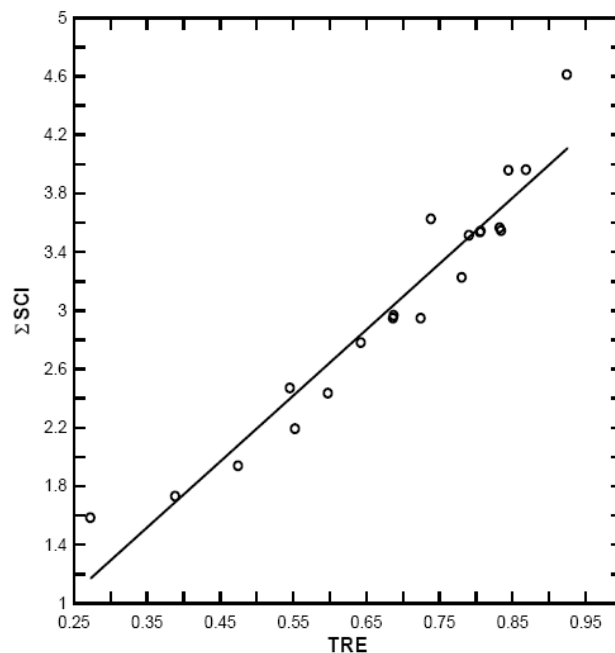


1. Ábra. A 6-, 10- és 14-centrumos kötésindexek közös korrelációja az ef-értékekkel a vizsgált molekulák esetére.

járlékaira vonatkozik. Ez az eredmény nagyon érdekes a klasszikus és a mágneses aromassági mértékek között gyakran megfigyelt inkonzisztenciákra levonható következményei miatt. Nevezetesen azt jelzi, hogyha ilyen inkonzisztenciákat figyelhetünk meg, akkor ez nem a fenti mértékek "ortogonalitását" tükrözi, hanem abból a tényből fakad, hogy eleve összehasonlíthatatlan indexek összehasonlítására került sor. Az összehasonlíthatósági követelmény fontossága legjobban a kiterjedten használt mágneses aromasság, a NICS⁵⁹⁻⁶² indexén mutatható be. Bár ezt az indexet egy, a kiválasztott gyűrűhöz rögzített pontban számítják ki és így az adott gyűrű lokális aromassági mértékének tűnik, egyéb, eredendően lokális aromassági indexekkel való korrelációi drámai eltéréseket mutatnak. Ilyenek: Polansky index,³⁰ Aihara-féle áramkörü resonancia energia,²⁷ sokcentrumos kötésindexek,³⁵ stb. Az ilyen eltéréseknek az aromasság jelenségének sokdimenziós tulajdonságaival való hagyományos értelmezését azonban nagyon is megkérdőjelezték az utóbbi elméleti munkákban,^{25,26,35,63} amelyekben megmutatták, hogy a korrelációk megfigyelt hiánya annak a ténynek köszönhető, hogy a NICS-értékek a kiválasztottn kívül a molekulabeli összes konjugált áramkör gyűrűáramainak a járulékait is tartalmazzák, továbbá azt is, hogyha a többiét is megfelelően számításba vesszük, akkor nincs ellentmondás a NICS és a lokális aromasság mértékei között. Egyszerű példát mutat a járulékokat adó konjugált áramkörök interferenciájának a fontosságára egy friss közlemény,⁶⁴ amelyben a topologikus rezonancia energiának (TRE) mint globális aromassági mértéknek a korrelációját mutatja be az egyes gyűrűk lokális energijárulékaival (ef-értékek). Erre a munkára és az ef-értékeknek a sokcentrumos kötésindexekkel fennálló korrelációjára építve azt várhatjuk, hogy hasonló korreláció létezik a TRE és a sokcentrumos kötésindexek között is. A hatcentrumos benzoid gyűrűk korrelációjának a dominanciája miatt a TRE és a sokcentrumos kötésindexek korrelációja a (6) korrelációs egyenletként írható föl:

$$TRE = a \sum_i SCI_i + b, \quad (6)$$

amely úgy tekinthető, mint a TRE és a mágneses rezonanciaenergia (MRE) hasonló korrelációs összefüggésének a megfelelője, ahogy azt Aihara²⁷ publikálta. A 2. ábra mutatja a (6) korreláció grafikus alakját, amint azt a tanulmányunkba bevett PAH-kra levezettük.



1. Ábra. Korreláció a topologikus rezonanciaenergia (TRE) és a 6-centrumos kötésindexek (SCI) összege között minden egyes benzolgyűrűre egy adott PAH-ban. (A korrelációs együttható R=0.962).

A korreláció ugyan még ebben a legegyszerűbb formában is valóban megfelelő (a korrelációs együttható R=0.962), mégis javítható a leírás minősége a többi járulékot adó konjugált áramkör számításbavételével. Ezek bevitelével a tanulmányozott 20 PAH-ra adódik a következő multilineáris korrelációs egyenlet:

$$TRE = 0.195 \sum_{\alpha} SCI_{\alpha} + 0.1784 \sum_{\beta} TCI_{\beta} + 0.049 \sum_{\gamma} FCI_{\gamma} - 0.038, \quad (7)$$

ahol a korrelációs együttható R=0.999. Ennek a statisztikai analízise⁶⁵ megerősíti, hogy a további paraméterek bevétele valóban növeli a (7)-es korreláció statisztikai súlyát a (6)-ossal összevetve. Ez nagyon fontos eredmény, hiszen azt jelzi, hogy az aromasság energetikai és mágneses kritériumai között fennálló fentemlített párhuzam nem csak a szigorúan lokális természetű mértékek (ef-értékek vs. MCI) összehasonlítására vonatkoztatható, hanem az összes résztvevő konjugált áramkör interferáló járulékaival a számbavételére is, és ellentmondás sincs a lokális és a globális aromasság mértékei között.

Hivatkozások

- Lukovits, I.; Graovac, A.; Kálmán, E.; Kaptay, G.; Nagy, P.; Nikolić, S.; Sytchev, J.; Trinajstić, N. *J. Chem. Inf. Comput. Scs.* **2003**, *43*, 609.

2. Lukovits, I. *Ann. West Univ. Timisoara, Ser. Chem.* **2003**, *12*, 157.
3. Lukovits, I.; Janežič, D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 410.
4. Lukovits, I.; Kárman, F. H.; Nagy, P. M.; Kálmán, E. *Croat. Chem. Acta* **2007**, *80*, 233.
5. Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 1565.
6. Lukovits, I.; Miličević, A.; Trinajstić, N.; Vukičević, D. *Internet J. Mol. Design* **2006**, *5*, 144.
7. Lukovits, I. *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79*, 393.
8. Vukičević, D.; Lukovits, I.; Trinajstić, N. *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79*, 509.
9. Bergman, E. D.; Pullman, B. (Eds.), *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity*, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem Symposium of Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 3, **1971**.
10. Balaban, A. T. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1409.
11. Garrat, P. J. *Aromaticity*, Wiley: New York, **1986**.
12. Schleyer, P. R. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
13. Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y. *Aromaticity and Antiaromaticity – Electronic and Structural Aspects*, Wiley: New York, **1994**.
14. Balaban, A. T.; Oniciu, D. C.; Katritzky, A. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777.
15. Schleyer, P. R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115.
16. Schleyer, P. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433.
17. Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
18. Cyranski, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. R. *J. Org. Chem.* **2007**, *67*, 1333.
19. Katritzky, A. R.; Barczynski, P.; Musumarra, G.; Pisano, D.; Szafran, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *111*, 7.
20. Schaad, L. J.; Hess, B. A. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1465.
21. Randić, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449.
22. Katritzky, A. R.; Karelson, M.; Sild, S.; Krygowski, T. M.; Jug, K. *J. Org. Chem.* **1989**, *63*, 5228.
23. Jug, K.; Koster, A. *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, *4*, 163.
24. Estrada, E. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **2006**, *56*, 331.
25. Bultinck, P.; Fias, S.; Ponec, R. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8813.
26. Fias, S.; van Damme, S.; Bultinck, P. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 358.
27. Aihara, J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2873.
28. Fias, S.; Fowler, P. W.; Delgado, J. L.; Hahn, U.; Bultinck, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *10*, 3093.
29. Bultinck, P. *Farad. Disc.* **2007**, *135*, 347.
30. Polansky, O. E.; Derflinger, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1967**, *1*, 379.
31. Bultinck, P.; Ponec, R.; Gallegos, A.; Fias, S.; van Damme, S.; Carbó-Dorca, R. *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79*, 363.
32. Anusooya, Y.; Chakrabarti, A.; Pati, S. K.; Ramasesha, S. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 503.
33. Ponec, R.; Uhlík, F. *Croat. Chem. Acta* **1996**, *69*, 941.
34. Ponec, R.; Mayer, I. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 1738.
35. Bultinck, P.; Ponec, R.; van Damme, S. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 706.
36. Gutman, I.; Gojak, S.; Turković, N.; Furtula, B. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **2005**, *53*, 139.
37. Gutman, I. *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 1055.
38. Gutman, I.; Bosanac, S. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1809.
39. Bosanac, S.; Gutman, I. *Z. Naturforsch.* **1977**, *32a*, 10.
40. Giambiagi, M. S.; Giambiagi, M.; Jorge, F. E. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39a*, 1259.
41. Sannigrahi, A. B.; Kar, T. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 569.
42. Sannigrahi, A. B.; Kar, T. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *496*, 1.
43. Ponec, R.; Cooper, D. L. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 1002.
44. Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Tantillo, D. J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2992.
45. Bollini, C. G.; Giambiagi, M.; Giambiagi, M. S.; Figueiredo, A. P. *J. Math. Chem.* **2000**, *8*, 71.
46. Graovac, A.; Gutman, I.; Trinajstić, N. *Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*, Springer-Verlag: Berlin, **1977**.
47. Gutman, I. *Topics Curr. Chem.* **1992**, *162*, 29.
48. Gutman, I. *J. Serb. Chem. Soc.* **2005**, *70*, 441.
49. Graovac, A.; Gutman, I.; Trinajstić, N.; Živković, T. *Theor. Chim. Acta* **1972**, *26*, 67.
50. Coulson, C. A. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1940**, *36*, 201.
51. Gutman, I.; Trinajstić, N. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4921.
52. Gutman, I. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 169.
53. Trinajstić, N. *Chemical Graph Theory*, CRC Press: Boca Raton, **1983**.
54. Gutman, I.; Polansky, O. E. *Mathematical Concepts in Organic Chemistry*, Springer-Verlag: Berlin, **1986**.
55. Steiner, E.; Fowler, P. W. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9553.
56. Steiner, E.; Fowler, P. W.; Jenneskens, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 362.
57. Bultinck, P.; Mandado, M.; Mosquera, R. *J. Math. Chem.* **2008**, *43*, 111.
58. Fowler, P. W.; Steiner, E. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 259.
59. Schleyer, P. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
60. Schleyer, P. R.; Jiao, H.; Hommes, N.; Malkin, V. G.; Malkina, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
61. FallahBagher-Shaidaei, H.; Wannere, C.; Corminboeuf, C.; Schleyer, P. R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863.
62. Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.
63. Aihara, J.; Oe, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1363.
64. Gutman, I.; Stanković, S.; Đurđević, J.; Furtula, B. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 776.
65. Pecka, J.; Ponec, R. *J. Math. Chem.* **2000**, *27*, 13.

On Aromaticity and Local Aromaticity of Benzenoid Hydrocarbons

The paper contributes to the elucidation of the problem of the multidimensionality of the aromaticity phenomenon exemplified by what is called orthogonality between classical (structural and energetic) and magnetic aromaticity indices and measures. To address this goal, we report the comparison of recently proposed methodologies for the quantitative characterization of the energy benefits associated with the cyclic arrangement of mobile π -electrons in polycyclic aromatic hydrocarbons and the extent of

cyclic delocalization in the corresponding conjugated circuits. The reported close correlation between both types of indices corroborate the results of several previous studies in which it was found that no discrepancies between classical and magnetic aromaticity measures exist provided the comparison is based on the indices of inherently local nature and/or provided the interfering contributions of contaminating conjugated circuits is properly taken into account in the description of global aromaticity measures like TRE or NICS.

Kis részecskék, nagy kihívások: különleges tulajdonságú lágy anyagok

ZRÍNYI Miklós*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék,

Lágy Anyagok Kutatócsoport

Bevezetés

A polimergélek átmenetet képeznek a szilárd anyagok és a folyadékok között. Alaktartók és könnyen deformálhatók, ugyanakkor nagy folyadéktartalmuk miatt fizikai tulajdonságaik az oldatokéhoz hasonlóak. Alaktartásuk a gélben szerteágazó polimer váznak köszönhető. A jelentős mennyiségű folyadék megakadályozza a laza térhálós szerkezet összeomlását, ez utóbbi pedig útját állja a folyadék spontán „kifolyásának”. A kémiai kötésekkel térhálósított gélekre jellemző, hogy környezetükkel egyensúlyban lehetnek. Az egyensúlyi térfogat a folyadékmolekulák duzzasztó (ozmotikus) hatásának, valamint a polimer molekulákban e deformáció ellen ébredő visszahúzó erő hatásának a következménye. Egyensúlyban e két hatás éppen kompenzálja egymást. A környezeti paraméterek (hőmérséklet, elegy összetétel, pH stb.) változására a gél térfogatának és az ettől függő tulajdonságoknak a megváltozásával válaszol. Ez a fajta aktív viselkedés az oka annak, hogy az utóbbi évtizedben a polimergélek után nagyfokú érdeklődés mutatkozik.^{1,2}

Ha a mindennapi életben használt szerkezeti anyagainkat összehasonlítjuk a kétségkívül sokkal tökéletesebb biológiai anyagokkal, megállapíthatjuk, hogy igen jelentős az eltérés közöttük. Ipari anyagaink többnyire kemények, merevek és szárazak, a biológiai anyagok nagy többsége pedig lágy, rugalmas és nedves. Egy másik lényeges különbség, hogy az élő anyag a környezetével aktív kapcsolatban van, annak változásaira gyorsan reagál. A technikában használt anyagok túlnyomó részét pedig passzív környezeti kapcsolat jellemzi. Önként adódik a kérdés, hogy miért ne lehetne az olyan aktív lágy anyagokat, mint például a polimergéleket a modern technikában szélesebb körben alkalmazni.

Modern szerkezeti anyagainkat speciális fémek, kerámiák, műanyagok, valamint ezek kombinációi képezik, amelyek alapvető feladata a használó számára minél előnyösebb mechanikai (főként szilárdságtani), termikus és elektromos tulajdonságok biztosítása. Az egyedi monolit anyagok tulajdonságai még jelentősen javíthatóak társított, kompozit és hibrid anyagok alkalmazásával. A szerkezeti anyagok fő jellemzője, hogy környezetükkel passzív módon érintkeznek, és az általános felfogás szerint annál jobbak, minél hosszabb a változatlan állapotú élettartamuk.

A szerkezeti anyagok választékának bővítése és az újfajta használói igények megjelenése elindította a funkcionális anyagok kutatását. E második generációs

anyagok kifejlesztésénél már nem a legelőnyösebb mechanikai, termikus és elektromos tulajdonságok elérése a fő cél, hanem a különböző anyagi rendszereket jellemző individuális tulajdonságok egyetlen anyagi rendszeren belüli összekapcsolása, új minőség létrehozása érdekében. Ezekre példa a piezoelektromos kerámia (mechanikai és elektromos tulajdonságok-), a fotoelektromos anyag (optikai és elektromos tulajdonságok-), vagy a mágneses folyadék (hidrodinamikai és mágneses tulajdonságok összekapcsolása). A különböző tulajdonságok egy anyagon belüli összekapcsolásának elvileg nincs akadálya. Ennek ellenére a funkcionális anyagok száma nem túl nagy.³

Az információáramlás egy sajátos megnyilvánulása figyelhető meg az anyagtudomány egyik új irányzatában. E törekvés fő mozgatója a technikai eszközeinknél jóval tökéletesebb biológiai anyagok működésének, hatásfokának, környezetet kímélő tulajdonságainak megközelítése. A cél olyan anyagok előállítását, amelyek a homeosztázishoz** hasonlóan - környezetük változásait érzékelik, majd ezekre a változásokra a felhasználó számára kedvezően, tulajdonságuk jelentős módosulásával reagálnak.^{4,5}

A környezeti hatások észlelésének alapvetően kétféle módja van. Az egyik esetben maga a monolit anyag rendelkezik ezzel a képességgel. Ebbe a csoportba tartoznak a polimergélek. Ha külső változás történik, akkor az egyensúly megbomlik, és az új egyensúlyi állapot egyben új tulajdonságokat is jelent.

A másik esetben pedig az érzékelést olyan szenzorok végzik, amelyekből származó elektromos jel formájában továbbított információ az anyag tulajdonságainak azonnali, a felhasználó számára előnyös változását idézi elő. Célszerűnek látszik olyan anyagok kifejlesztése, amelyek a számítógéptől kapott információt megértik, majd tulajdonságaikat ennek megfelelően változtatják. A számítógéppel befolyásolható anyagi tulajdonságoknak határt szab az a kapcsolat, amit a számítógép és az anyag között létesíthetünk. Ezt az áttételt csak olyan hatások biztosíthatják, amelyek indukálásának és megszüntetésének sebessége összemérhető vagy nagyobb a vezérlés, valamint az anyagi tulajdonság változásának sebességénél. Szabályozástechnikai szempontból elektromos vagy mágneses tér alkalmazása tűnik a legkézenfekvőbbnek.⁶ Ezeket a tereket ugyanis számítógéppel vezérelt elektronikával pillanatszerűen kelthetjük, változtathatjuk és

* email: mikloszrinyi@gyok.sote.hu

A 2007 október 9.-én elhangzott székfoglaló előadás nyomán

**Homeosztázis: az élő szervezetnek az a képessége, hogy a változó külső (és belső) környezethez alkalmazkodva önszabályozással egyensúlyi állapotot képes fenntartani. (Akadémiai Kislexikon)

megszüntethetjük. Ezek után már „csak” annak a kérdésnek a megválaszolása marad, hogy milyen tulajdonságok befolyásolhatóak az említett terekkel. Az elektromos- és mágneses térre való jelentős érzékenység tipikus szilárd test tulajdonság. Ezen tulajdonságok más anyagrendszerekbe történő átvitele csak úgy lehetséges, hogy ezen anyagok kolloid mérettartományba eső részecskéit oszlatjuk el más tulajdonságot mutató anyagrendszerben (pl. folyadékban, vagy rugalmas polimerben). Ez a feladat a nanotechnológia kémiai alapjait jelentő kolloid tudomány segítségével oldható meg.

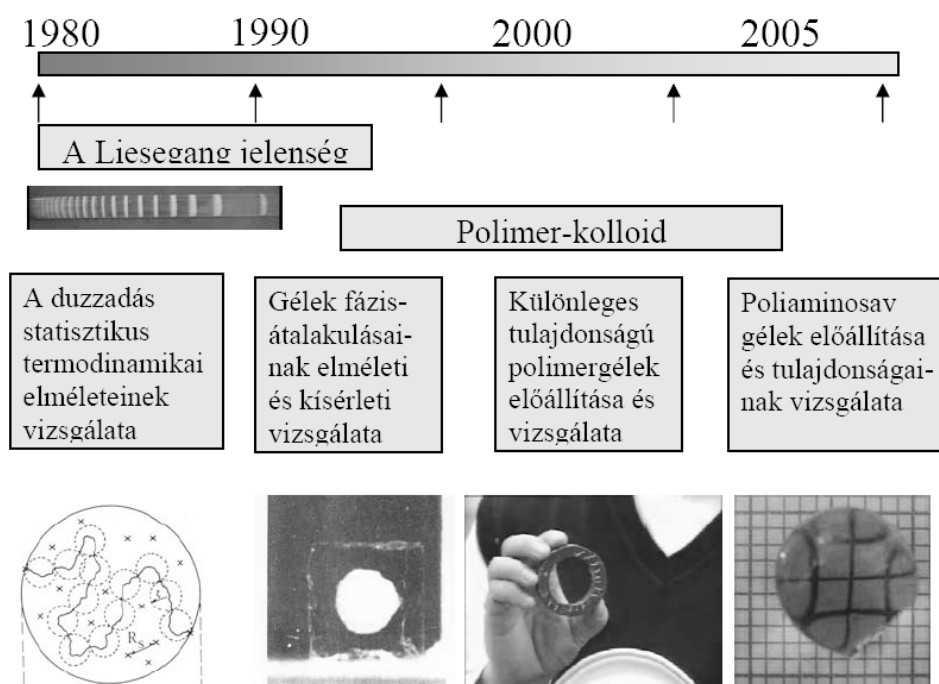
Elektromos és mágneses érzékenység valósítható meg ún. komplex folyadékokkal.⁷ Ezek nano-, vagy mikrométeres mérettartományba eső részecskéket tartalmaznak homogén eloszlásban. A részecskék speciális elektromos, vagy mágneses tulajdonságokkal rendelkeznek és azt a látszatot keltik, mintha a folyadék mutatna elektromos, vagy mágneses tulajdonságokat. A komplex folyadékok három nagy csoportját alkotják az elektroreológiai, a magnetoreológiai-, valamint a mágneses folyadékok. A tér ki- és bekapcsolásával megváltoztathatjuk a folyadék viszkozus, vagy mechanikai állapotát. Az elektroreológiai folyadékok kiváló kenő-, illetve tömítő anyagok lehetnek mozgó alkatrészek között is. Ez a folyadék ugyanis indukált dipólusai által keltett nagy viszkozitása miatt nem folyik ki még a mozgó alkatrészek között lévő szélesebb résekből sem. Egy másik perspektivikus alkalmazási lehetőség olyan új típusú erőátviteli rendszerek kifejlesztése, amelyek nem tartalmaznak kopásnak kitett alkatrészeket.

A környezeti hatásokra érzékenyen reagáló lágy rendszerek egy másik csoportja is számos területen nyitott meg új lehetőségeket. Itt kiemelendők azok a polimergélek, amelyek a szabályozott hatóanyag leadás elvén alapuló

gyógyszeres terápiákkal, és aktív implantátumokkal már eddig is jelentősen hozzájárultak az életminőség javításához.⁸

A hazai kolloidika - egyedülálló módon - egységben tárgyalja a kolloid részecskék és makromolekulák tulajdonságait. Ennek köszönhető, hogy különösebb nehézség nélkül tudtam ötvözni e két lényegesen különböző anyagrendszer tulajdonságait, új típusú anyagok kifejlesztése érdekében. A diploma megszerzése után tudományos továbbképzési ösztöndíjasként kezdtem meg kutatói pályafutásomat az ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszékén. Itt kezdtem el gélekkel, a jelenlegi kutatási területtel foglalkozni. A Kolloid Tanszéken eltöltött időszak csaknem minden kutatási eredménye kétszemélyes csapatmunka eredménye volt. Horkay Ferenc barátommal és akkori kollegámmal végzett közös kutatómunka meghozta az első jelentősebb nemzetközi elismerést.

Szakmai fejlődésem további meghatározója volt az 1987-ben elnyert Humboldt-ösztöndíj. Az Ulmi Egyetem Kísérleti Fizika Tanszékén, Hanns-Georg Kilián professzor munkatársaként dolgozhattam, több mint másfél évig. Ebben az időben fordult figyelmem kolloid részecskék (a mai divat szerint nano-részecskék) és polimerek lágy rendszereinek kutatása felé. Az itt végzett kutatómunka folytatásaként kezdtem el - már a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén - mágneses kolloid részecskék és polimerek társított rendszereivel foglalkozni. Ez a téma, ami egy teljesen új, addig ismeretlen anyagrendszer előállításához vezetett, hozta meg számomra és kutatócsoportom számára a legnagyobb nemzetközi szakmai sikert. Eddigi tudományos alkotó tevékenységem négy nagy korszakra osztható. Ezt szemlélteti az első ábra. A továbbiakban röviden áttekintem e négy korszak legjelentősebb eredményeit.



1. Ábra. Polimergélekkel kapcsolatos kutatómunkám korszakai.

1. Polimergélek mechanikai és termodinamikai tulajdonságai a skálátörvények alapján

A kémiai kötésekkel térhálósított polimergelekre jellemző, hogy környezetükkel – adott külső körülmények között (hőmérséklet, oldószer aktivitás, pH...) egyensúlyban lehetnek. Az egyensúlyhoz tartozó koncentráció, hasonlóan az egyedi makromolekuláris gombolyagok átlagos koncentrációjához, a monomer egységek közötti ozmotikus kölcsönhatás, valamint a láncokban a deformáció ellen ébredő erő összehúzó hatásának a következménye. Duzzadási egyensúlyban ez a két ellentétes hatás éppen kompenzálja egymást. A gél térfogatváltozása az egyes hálóláncok konformáció változásának makroszkopikus megnyilvánulása. Ebből következik, hogy a térfogatváltozás törvényszerűségeinek megértéséhez a hálóláncok statisztikus tulajdonságainak megértésén keresztül visz az út. A polimerlek legegyszerűbb modellje szerint a hajlékony láncok konformációja a matematikából ismert bolyongási probléma alapján tárgyalható. Ezen ideális makromolekula modell szerint a polimerlánc minden egyes monomer egységét reprezentáló vektor az előző végpontja körül szabadon foroghat. A kiterjedés nélküli vektorok tetszőlegesen sokszor metszhetik egymást. A polimerlánc entrópiája a hálóláncok láncvégtávolság-eloszlását leíró Gauss-függvényből származtatható. Valóságos polimereknél a monomer egységek térfogata miatt a láncok nem metszhetik egymást, ezért az ideális makromolekula modell a hálóláncok entrópiáját, és így az ettől függő termodinamikai tulajdonságokat jelentősen túlbecsüli. A kizárt térfogat hatás az önelkerülő bolyongással vehető figyelembe. A számítógépes szimulációs módszerek fejlődése lehetővé tette az önelkerülő bolyongás statisztikus tulajdonságainak vizsgálatát, de ezek a numerikus eredmények nem helyettesíthetik a megismerés szempontjából alapvető mennyiségek közötti zárt alakú összefüggéseket. A kizárt térfogat hatásonál hasonló problémák jelentkeznek, mint a kritikus jelenségeknél. A kritikus pont körül a különböző fizikai mennyiségek közötti kapcsolat hatványfüggvényekkel adható meg. A hatványfüggvények vezető tagjának az exponense független a rendszer anyagi minőségétől, sokszor egészen különböző rendszerek (pl. ötvözetek és gázok) kritikus exponensei megegyezőek. A különböző fizikai tulajdonságokban megmutatkozó exponensek azonban nem függetlenek egymástól, kapcsolatuk az ún. skálátörvényekkel fejezhető ki. A kizárt térfogat probléma és a kritikus jelenségek közötti analógia alapján lehetővé vált mind az egyedi polimerláncok, mind pedig a polimeroldatok és gélek statisztikus tulajdonságainak realisabb megközelítése. Ezzel új fejezet kezdődött a polimerfizikában. A probléma belső hasonlósága szükségszerűen együtt járt a kritikus jelenségeknél alkalmazott módszerek átvételével. Ezek közül leggyümölcsözőbbeknek az ún. skálamegfontolások bizonyultak. A skálamegfontolások alapján levezethetők a skálátörvények, amelyek a független exponensek számát kettőre redukálják, két exponens ismeretében pedig az összes többi kifejezhető. Az exponensek pontos értéke a renormalizációs transzformációval határozható meg. Ennyi általános bevezető után térjünk rá a polimergelek mechanikai és termodinamikai tulajdonságaira. Horkay Ferenc barátommal és volt kollégámmal elsőként alkalmaztuk a skálaelméletet polimergelek fizikai tulajdonságainak leírására.⁹⁻¹³

Gélek rugalmassági modulusával kapcsolatban két fontos felismerést tettünk. Megállapítottuk, hogy tetszőleges aktivitású duzzasztószerrel egyensúlyban lévő gél $G(\Phi)$ rugalmassági modulusa a következő összefüggéssel fejezhető ki:

$$G(\Phi) = G(\Phi_e) \cdot \left(\frac{\Phi}{\Phi_e} \right)^{1/3} \quad (1)$$

ahol Φ jelöli a polimer gélbeli térfogati törjtét, Φ_e pedig a tiszta egykomponensű duzzasztószerrel egyensúlyban lévő gél polimerkoncentrációját térfogati törttel kifejezve. $G(\Phi_e)$ a Φ_e összetételhez tartozó gél rugalmassági modulusa. Ha nem egyetlen gél különböző aktivitású közegekben mért rugalmassági modulusát hasonlítjuk össze, hanem csak a térhálósítás mértékében különböző gélmológokat vizsgálunk mindig ugyanabban a közegben, akkor a rugalmassági modulusa egyensúlyi összetételtől való függésére azt kapjuk, hogy:

$$G(\Phi_e) = RT \left[k(z) (1/2 - \chi)^{3/4} \cdot \Phi_e^{3\nu-1} \right] \quad (2)$$

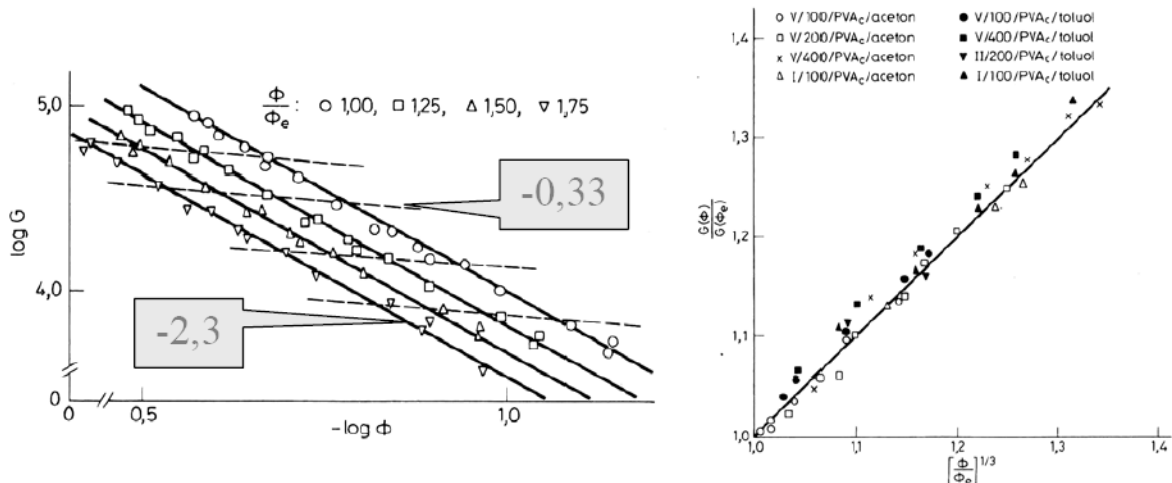
ahol $k(z)$ a hálópontok z funkcionalitásától függő mennyiség, χ a polimer-duzzasztószer kölcsönhatásra jellemző Huggins-féle paraméter, R a gázállandó, T pedig a termodinamikai hőmérséklet. ν kizárt térfogat exponens értéke jó oldószerben $3/5$. A fenti összefüggés alapján ideális láncokból ($\nu=1/2$) álló térhálóra $G(\Phi_e) \propto \Phi_e^3$, míg reális térhálókra $G(\Phi_e) \propto \Phi_e^{9/4}$ adódik. A 2. ábrán különböző közegekben duzzasztott gélmológok rugalmassági modulusának koncentrációtól való függése látható. Ez az ábra jól mutatja, hogy a mérési eredmények alátámasztják a rugalmassági modulusra vonatkozó összefüggések érvényességét.

Polimergelek egy másik fontos termodinamikai mennyisége a ϖ duzzadási nyomás. Ha a gél összetétele eltér a Φ_e egyensúlyi összetételtől, akkor a gélben ébredő duzzadási nyomás olyan kiegyenlítődési folyamatot indít el, amelynek során az egyensúlyi összetétel eléréséig a gél duzzadásfoka vagy nő ($\varpi < 0$), vagy csökken ($\varpi > 0$). Egyensúlyban a duzzadási nyomás zérus ($\varpi = 0$). A duzzadási nyomás a hálóláncok ozmózisnyomásának és rugalmassági modulusának a különbsége. Felhasználva a mérsékelt tömény polimeroldatok ozmózisnyomására, valamint gélek rugalmassági modulusára vonatkozó összefüggéseket a duzzadási nyomásra az alábbi állapotegyenletet vezettük le:

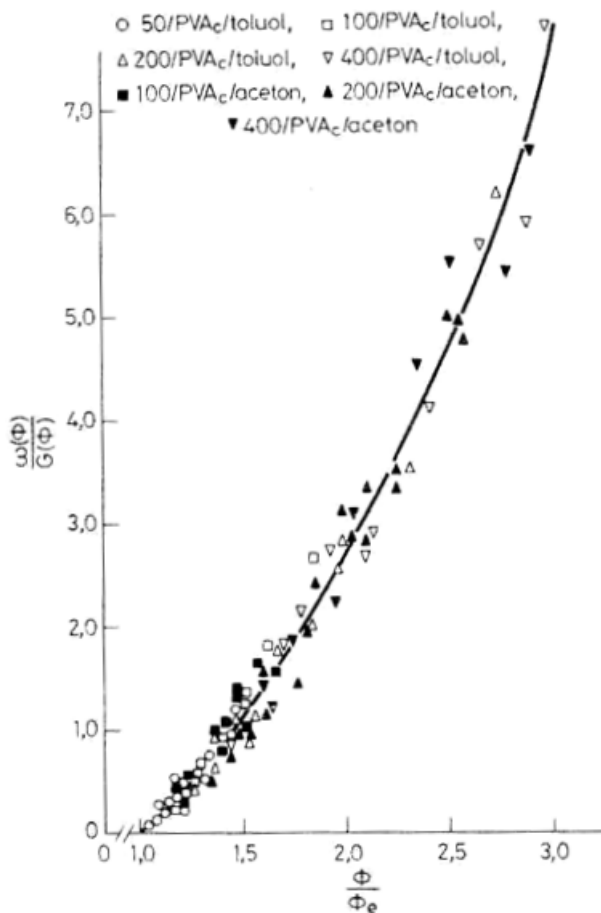
$$\varpi(\Phi) = G(\Phi) \left[\left(\frac{\Phi}{\Phi_e} \right)^t - 1 \right] \quad (3)$$

ahol t exponens értéke ideális hálóláncokból álló géltre $t=8/3$, míg reális hálóláncok esetén $t=23/12$.

Az ábrán a folytonos vonal a 3-as állapotegyenlet alapján, a $t=23/12$ -es exponenssel számított függést mutatja. Megállapítható, hogy kísérleti pontok a számított görbe körül szóródnak, attól szisztematikusan eltérés egyik rendszer típusnál sem figyelhető meg. Ez a kísérleti eredmény a



2. Ábra. Különböző mértékben térhálósított poli(vinil-acetát) gélek rugalmassági modulusának függése az összetételtől. A duzzasztószer aceton és toluol. Az ábrán a számok a térhálósítás mértékére jellemző monomeregység- térhálósító mólarányt jelölik.



3. Ábra. Toluolban és acetonban duzzasztott, különböző mértékben térhálósított poli(vinil-acetát) gélek duzzadási nyomása az összetétel függvényében. Az ábrán a számok a térhálósítás mértékére jellemző monomeregység- térhálósító mólarányt jelöli.

gégeket makroszkopikusan jellemző mérhető mennyiségek között teremt kapcsolatot, s mivel sem a polimer, sem pedig a duzzasztószer anyagi minőségétől függő mennyiségeket expliciten nem tartalmaz, lehetővé teszi a legkülönbözőbb típusú gérendszeres egységes szempontok szerinti tárgyalását.

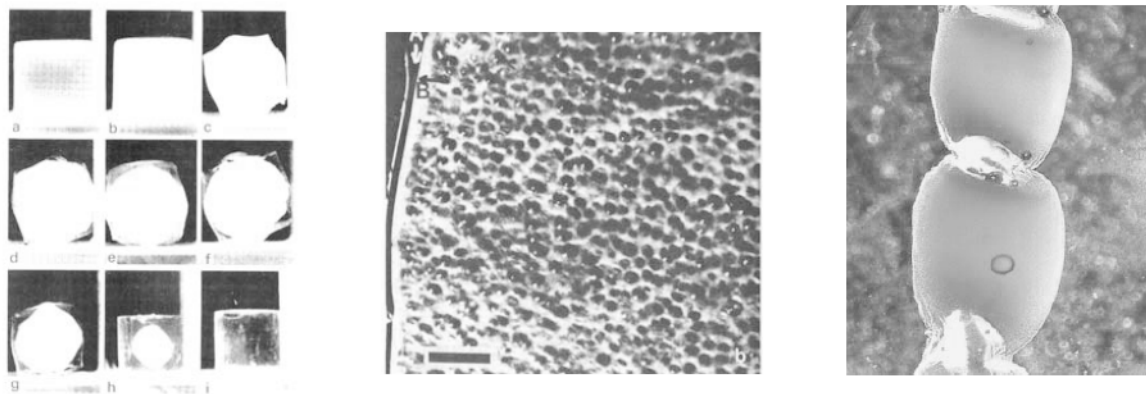
2. Gélek fázisátalakulása és mintázatképző reakciók gélekben

A polimergélek jelentős mennyiségű folyadékot tartalmaznak, ezért termodinamikai értelemben az oldatokhoz hasonlóak. A láncmolekulák duzzasztószerrel történő kölcsönhatásának erőssége a hőmérséklettel és az elegyösszetétellel széles határok között változtatható. Megvalósíthatók olyan kölcsönhatási viszonyok, amelyek polimeroldatoknál szételegyedést eredményeznek. A felső kritikus szételegyedési hőmérséklet (UCST) alatt, vagy az alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet (LCST) felett a polimeroldat két fázisra válik szét, majd az eltérő sűrűség miatt a két fázis makroszkopikusan elkülönül egymástól. Polimergéleknél a térbeli elkülönülésnek - a kovalens kötések miatt - geometriai akadályai vannak. Elsőként tanulmányoztuk részletesen a fázisátalakulást kísérő morfológiai változásokat.^{14,15} A 4. ábra mutatja izopropil alkoholban duzzasztott poli(vinil acetát) gélek LCST alatti szerkezetváltozását.

A 4. ábrán látható, hogy a morfológiai változás együtt jár a gél térfogatának megváltozásával. A 70-es évek végéig csak olyan rendszereket ismertünk, amelyeknek térfogata a változást előidéző hatásra folytonosan, és azzal arányos mértékben változik. 1978-ban Tanaka, a bostoni MIT professzora felfedezte, hogy a hidrolizált poli(akrilamid) gél mérete a hőmérséklet vagy az elegy- összetétel változtatásakor hirtelen, igen nagy, nem folytonos természetű változást szenved.¹⁷ E térfogatváltozás akár az eredeti térfogat ezerszerese is lehet. Megszületett az utóbbi időszak egyik legtöbbet vizsgált gérendszer, egy szubsztituált poli-akrilamid gél származék, a poli(N-izopropil akrilamid), az ún. PNIPAAm-gél. Ennek a gélnek a különlegessége abban áll, hogy a jelentős mértékű térfogatváltozás a testhőmérséklet közelében, egy igen szűk hőmérséklet tartományban játszódik le. A gél térfogata a hőmérséklet emelésével csökken, ahogy azt a 5. ábra mutatja. A hőmérsékletet csökkentve a gél térfogata ismét az eredeti értékére áll vissza. Ma már több olyan polimergél ismert, amely a géllkollapszust különböző hőmérsékleten mutatja. Ezek abban is különböznek, hogy a térfogatváltozás nem minden esetben azonos módon, pl. a hőmérséklet emelésével

idézhető elő. A részlegesen hidrolizált poli-akrilamid gélnél a kollapszus a hőmérséklet csökkentésével, a PNIPAA-gélnél pedig annak növelésével idézhető elő. Az elsőrendű fázisátalakulásokhoz hasonló jelenség megértése lehetővé tette más gélrendszerek szintézisét is. Ma már több mint egy tucat kollapszusra képes gélt ismerünk. Ezek mindegyike

polielektrolit, azaz töltéssel rendelkező csoportokat is tartalmaz. A töltések jelenléte miatt ezek a gélek nem csupán a hőmérsékletre érzékenyek, hanem kollapszusuk a pH-val, elektromos térrel és fényel is kiváltható. A töltések felületaktív anyagokkal történő részleges árnyékolása szintén maga után vonja a duzzadásfok jelentős megváltozását.

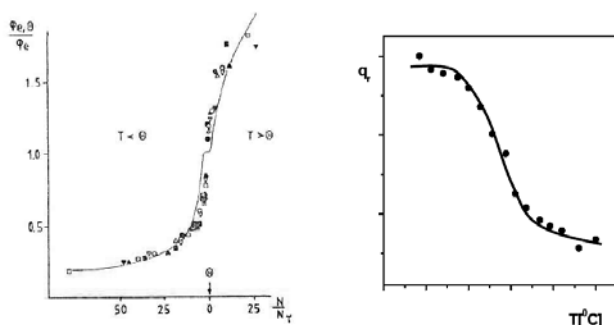


4. Ábra. Izopropil alkoholban duzzasztott poli(vinil acetát) gélek fázisátalakulását kísérő szerkezetváltozások. Baloldali ábrán gél hengerek állapotváltozásai láthatók különböző időben. a; 5 s, b; 120 s, c; 10 nap, d; 22 nap, e; 28 nap, f; 36 nap, g; 45 nap, h; 87 nap, i; 131 nap. A középső ábra gélfilm szerkezetét mutatja az UCST hőmérséklet alatt. A jobb oldali képen poli(N-izopropil-akrilamid) gél szerkezete látható az LCST feletti hőmérsékleten.¹⁶

A skálaelméletet felhasználva elméletet dolgoztunk ki neutrális polimergélek duzzadásfokának hőmérséklettől való függésére.¹⁸ Vizsgáltuk a jó oldószer tartományból ($\nu = 3/5$) a rossz oldószer tartományba ($\nu = 1/3$) történő átmenetet. Az átmenet a virtuális idealitást mutató Θ állapoton ($\nu = 1/2$) keresztül történik. Ezekhez az estekhez tartozó összetétel változás az alábbi függvénnyel írható le:

$$\frac{\Phi_{e,\Theta}}{\Phi_e} = \left(\frac{3}{(2\nu + 1)(\nu + 1)} \right)^{3/2} \left(\frac{N}{N_\tau} \right)^{3(\nu - 1/2)} \quad (4)$$

Az elméleti összefüggés érvényességét izopropil-alkoholban duzzasztott poli(vinil acetát) gélek segítségével ellenőriztük. Az 5. ábra mutatja a kísérleti adatokat. Az ordináta a Θ -hőmérsékletre tartozó egyensúlyi összetételnek és a T hőmérsékletre tartozó összetételnek a hányadosát mutatja. Az abszcisszán szereplő N/N_τ mennyiség a redukált hőmérséklet négyzetének a függvénye. Az ábrán a folytonos vonal ez elméleti összefüggés alapján számított változást mutatja.

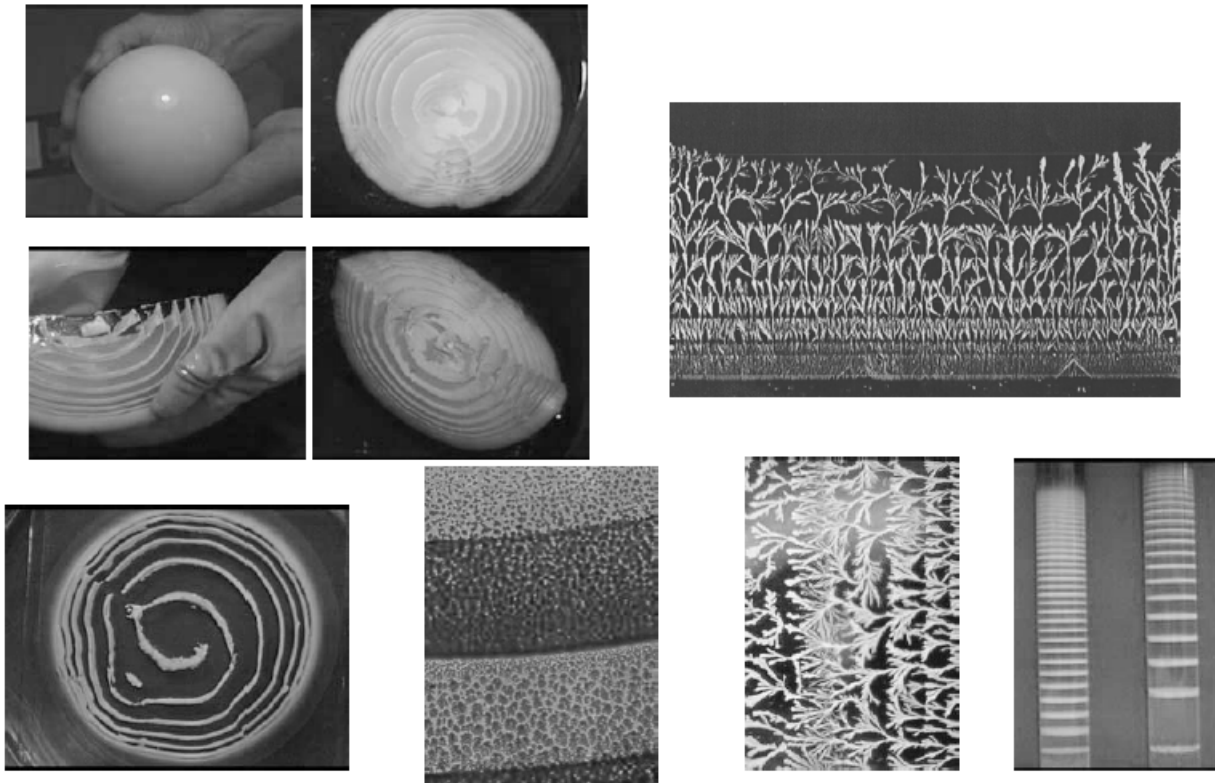


3. Ábra. Különböző mértékben térhálósított poli(vinil acetát) gélek izopropil alkoholban mért duzzadási egyensúlyának a hőmérséklettől való függése (bal oldali ábra). A jobb oldali ábra poli(N-izopropil akrilamid) gél q_r relatív duzzadásfokának hőmérséklettől való függését mutatja.

Polimergélek fázisátalakulása igen gyakran különleges struktúrák kialakulásához vezet (lásd 4. ábra). Másfajta mintázatok alakulhatnak ki gélekben csapadékképzési reakciók során, ha az egyik komponens a gélben van oldva, a csapadékképzéshez szükséges másik komponens pedig diffúzióval jut a gélbe. A jelenséget, felfedezőjéről Liesegang jelenségnek nevezi a szakirodalom. Ezt a jelenséget leggyakrabban fizikai gélekben (zselatin és agar-agar) vizsgálták. Kutatásaink során, jól definiált és változtatható mechanikai és duzzadási tulajdonságú kémiai kötésekkel térhálósított polivinil-alkohol gélekben vizsgáltuk különböző oldhatósági szorzattal rendelkező csapadékok gélbeli leválását. Tanulmányoztuk különböző csapadék- mintázatok kialakulását egy-, kettő- és három dimenzióban.¹⁹⁻²¹ Néhány mintázatot a 6. ábra mutat. Részletesen vizsgáltuk az egydimenziós reakció – diffúziós folyamat mechanizmusát. ELTE-s és svájci elméleti fizikus kollégákkal együttműködve számítógépes szimulációk, valamint elméleti modellek segítségével vizsgáltuk az egyes csapadék sávok megjelenésének törvényszerűségeit. Megállapítottuk, hogy az ún. szolkoagulációs modell írja le legjobban az általunk vizsgált Liesegang mintázatokat.²²⁻²⁴

3. Különleges tulajdonságú polimergélek

A mindennapi életben sokféle mesterséges energia-átalakító rendszerrel találkozhatunk, mivel számos útját ismerjük annak, hogyan lehet az energiát egyik formából a másikba alakítani. Meglepő azonban az, hogy ezek között nincs olyan, amely a „kémiai” energiát közvetlenül alakítja át mechanikai energiává. Ez a legősibb energiaátalakítás hosszú időn át az emberiség egyetlen energiaforrásából, a viszonylag jó hatásokkal működő izmok működtetéséből adódott. Az izom kívül más biológiai rendszerek is rendelkeznek a kémiai energia mechanikai energiává történő átalakításának képességével. A sejtmozgások ilyen energiaátalakulások következményei. Ezek mindegyike kapcsolatos valamilyen



6.Ábra. Csapadék mintázatok gélekben.

gél tulajdonsággal (gélkollapszussal, szol-gél átalakulással, polielektrolit viselkedéssel).

Gélek munkavégző képességének a vizsgálata a 40-es években kezdődött el. A gélek ugyanis a kémiai kölcsönhatás energiáját képesek mechanikai munkává alakítani. A kémiai kölcsönhatás nem csupán a szoros értelemben vett kémiai folyamatok, hanem egyéb kölcsönhatások, mint pl. hidratáció, sóképzés vagy részleges kristályosodás eredménye is lehet.

A kémiai, vagy fizikai-kémiai kölcsönhatások energiáját mechanikai energiává (irányított mozgássá, vagy mozgatássá) átalakító rendszert *mechanokémiai* rendszernek nevezzük. A legfontosabb, egyben a legtöbbet tanulmányozott mechanokémiai rendszer az izom. A kutatások fő célja az élő szervezet igen bonyolult biológiai objektumai helyett - az aránylag egyszerű és jól definiált szerkezetű, széles határok közt változtatható tulajdonságú - polimergélek tanulmányozásával a mechanokémiai átalakulás törvényszerűségeinek megismerése volt. A polimergélek energiaátalakító képessége annak köszönhető, hogy a gél térfogata felnagyítva mutatja a gél felépítő makromolekulák méretének változását. Ha a molekulák térszerkezetét valamilyen külső hatással befolyásoljuk, a molekuláris méretváltozás akkumulálódik, a gél alakja vagy térfogata megváltozik. E makroszkopikus változást munkavégzésre is fel lehet használni. Az 50-es években megkezdett kísérletek igen sikeresek voltak, egyre több mechanokémiai rendszert fedeztek fel.^{25,26} Két rendszertípust vizsgáltak különös előszeretettel: az egyik az ún. *pH-izom*, a másik pedig a *kollagén gél* volt.

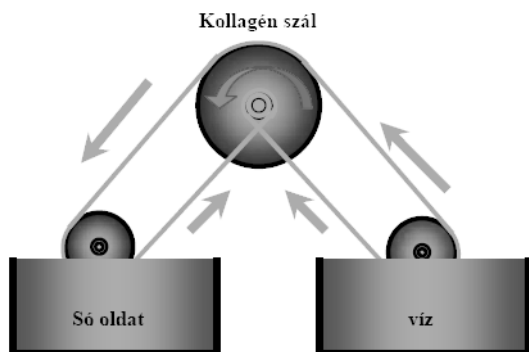
Géleknek, mint izommodelleknek a további vizsgálata mellett szólt az a kísérleti tapasztalat is, hogy a pH-izom

munkavégző képessége összemérhető az emberi izom munkavégző képességével. A kísérleti vizsgálatoknak újabb lendületet adott a térhálósított kollagénből készített rendszerek nagyfokú mechanikai szilárdsága és méretváltozása. A kollagén gél-szál alkáli ionok által kiváltott, ún. kémiai olvadása igen jelentős kontrakcióval jár együtt, ami akkor is bekövetkezik, ha a szállal – a kontrakció ellenében – munkát végeztetünk. Az összehúzódás következtében fellépő erő kb. tízszer nagyobb, mint hasonló keresztmetszetű izom esetén. A mechanokémiai folyamatok technikai alkalmazásai iránti érdeklődés a 60-as évek elején fokozatosan előtérbe került. Lágymozgatószervezetek, mechanokémiai erőművek - amelyek például az édesvíz és a tenger víz eltérő sótartalmát használták volna ki - (7. ábra), különböző típusú emelők és vezérlések kifejlesztése kezdődött el.

Az utóbbi évtizedben előtérbe kerültek a termikusan aktiválható gélek, amelyek a gélkollapszussal járó térfogatváltozást használják ki munkavégzésre. Ezek munkavégző képessége kellően nagy, teljesítményük azonban a térfogatváltozás lassúsága miatt meglehetősen kicsi. A teljesítmény növelése érdekében olyan mechanizmusokat kellett keresni, amelyeknél a térfogatváltozással kapcsolatos meglehetősen lassú anyagtranszport nem játszik szerepet. A munkavégzés szempontjából az elmozdulás a fontos, amit nemcsak térfogatváltozással, hanem alakváltozással is elő lehet idézni.

A kutató-fejlesztő munkát nagymértékben befolyásolta a mechanokémiai szerkezetek „üzemanyagának” a savaknak, lúgoknak és sóknak környezetkárosító hatása, valamint a reménytelennek tűnő humán alkalmazás. Technikai nehézségek is adódtak, a mechanokémiai szerkezetek

ugyanis nagyon „lustának“ bizonyultak. Munkavégző képességük kellően nagy, a teljesítményük azonban – a lassúságuk miatt – kicsi.^{27,28}



7.Ábra. Folyamatosan működő lágy gél-motor sematikus ábrája.

A kis teljesítményért a gél térfogatváltozásának kinetikája a felelős. A duzzasztószér molekuláinak gélbe való jutása, vagy a gélből történő eltávolodása diffúziós mechanizmus szerint történik. Ennek pedig az a jellegzetessége, hogy a karakterisztikus idő, a gél-minta lineáris méretének növelésével jelentősen lassul. Míg a mikron mérettartományba eső géleknél ez az idő néhány perc, addig a cm-es mérettartományba eső géleknél a térfogatváltozás néhány napig is eltarthat. A gél alapú mozgatószerkezetek egy másik hiányossága, hogy a térfogatváltozás izotróp. A hatékony munkavégzéshez pedig elég egyetlen irányba történő elmozdulás.²⁹

3.1 A mágneses gél

A duzzadás lassúságából és izotróp voltából adódó hátrányok kiküszöbölése indította el újfajta mechanizmusok keresését. Abból indultunk ki, hogy a munkavégzésnek nem feltétele a gél térfogatváltozása, az is elég, ha a méret változik. Az irányított méretváltozást elektromos és/vagy mágneses terekkel érhetjük el. Az ötletet a mágneses folyadék adta. Ez olyan folyadék, amely homogén eloszlású nano-, vagy mikrométeres részecskéket tartalmaz. A kolloid mérettartományba eső részecskék speciális mágneses tulajdonságokkal rendelkeznek, és azt a látszatot keltik, mintha a folyadék mutatna mágneses tulajdonságokat. A mágneses folyadék a reológiai és mágneses tulajdonságokat kapcsolja össze. Ez adta az ötletet, hogy miért ne lehetne a mágneses és a rugalmas tulajdonságokat egy anyagrendszeren belül összekapcsolni. A Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén fejlesztettük ki a mágneses gél.³⁰⁻³⁵

A gél megfelelően megválasztott mágneses tér segítségével nyújtható, hajlítható, forgatható és összehúzható.^{24,25} Az alakváltozás jelentős mértékű és igen gyors. Az elemi mozgások mindegyike könnyedén megvalósítható számítógép segítségével vezérelt elektronikával, ami a mágneses teret kelti. A mágneses gélben lévő közel tíz nanométeres mágneses részecskék teremtik meg a kapcsolatot a mágneses tér és a polimer rugalmassága között. Az inhomogén mágneses tér deformálja a polimert. A deformáció mértéke igen jelentős. Könnyen megvalósíthatunk 150 %-os nyújtást. A mágneses gél tehát rendkívül nagy magnetostrikciót mutat. A fémek magnetostrikciója nem éri el a 0,02 %-os

értéket. A mágneses gél másik különlegessége, hogy a deformációja nem homogén. A deformációt létrehozó erő ugyanis a mágneses tér eloszlásától függ. Mivel ez helyről-helyre változik, így változik a deformáló erő és vele együtt a deformáció mértéke is.

A mágneses tér által előidézett deformáció nem homogén, mivel a hajtóerő, $(M\nabla)H$ pontról pontra változik a térben (M a mágnesezettség és ∇H a mágneses tér gradiense). Azonban létezik egy olyan tartomány, ahol az energiasűrűség változása elhanyagolható és az eloszlás homogénnek tekinthető. A homogén izotrop elasztomerek deformációjára a következők írhatjuk:

$$\lambda_H^3 - \beta (H_h^2 - H_m^2) \lambda_H - 1 = 0 \quad (5)$$

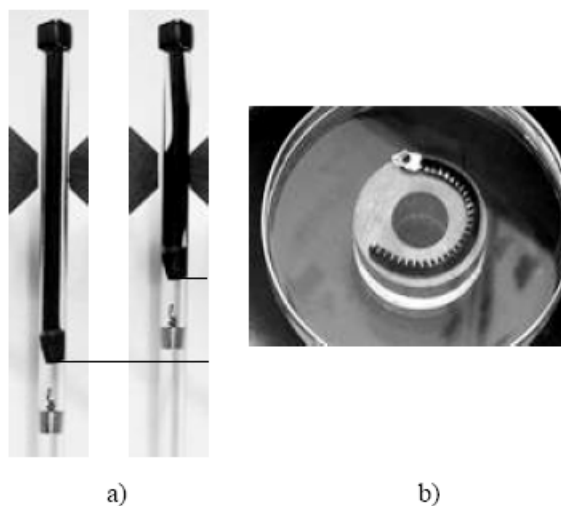
ahol λ_H a tér által előidézett deformáció arány, β -t a 18-as összefüggés segítségével számíthatjuk:

$$\beta = \frac{\mu_0 \chi}{2G} \quad (6)$$

ahol χ a minta szuszceptibilitása, H_h és H_m a mágneses télerősség a minta alján és a tetején. Az 5. egyenletet a mágneses elasztomerek egyirányú deformációját leíró alapegyenlet.

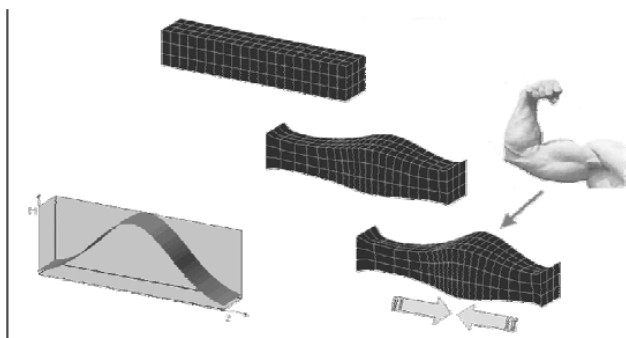
Inhomogén mágneses térben oly módon felfüggesztve a mágneses elasztomert, hogy $H_h > H_m$, akkor a minta megnyúlik ellenkező esetben ($H_h < H_m$) pedig összehúzódik.

A mágneses tér térbeli eloszlásától függően a következő deformációk idézhetőek elő: hajlás, nyúlás, összehúzódás és ezek kombinációja. A 8. ábrán ilyen egyirányú deformáció látható.



8. Ábra. Mágneses elasztomerek inhomogén mágneses térbeli egyirányú deformációja. a: összehúzódás b: hajlás.

Elektromágneses megfelelő elrendezésével megvalósítható olyan eset is, amikor a gél egyik részét nyújtjuk, szomszédos részét pedig összenyomjuk. Mivel a mágneses polarizáció gyorsan megy végbe, ezért a gélek rendkívül gyorsan reagálnak a mágneses tér változására. Ez lehetővé teszi számunkra a rendkívül bonyolult biológiai mozgások mimelését.



9. Ábra. A mágneses gél nem-homogén deformációjának szemléltetése.

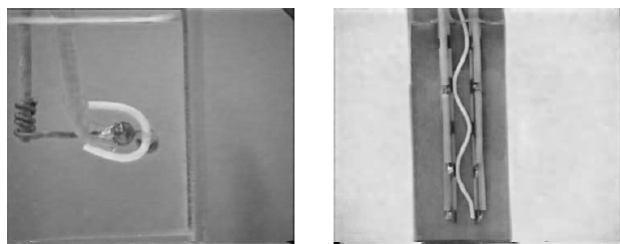
Dinamikusan változó mágneses térben tehát a gél alakja periodikusan változik. Ez lehetővé teszi olyan új típusú gélgépek konstruálását, amelyek nem tartalmaznak sűrűdésnek kitett alkatrészeket. Ez pedig szélesre tárja a kaput a lágy robottechnika, vagy lágy műszaki szerkezetek (pl. lágy és nedves dugattyúk, hengerek és szelepek) kifejlesztésére.^{32,36-38}



10. Ábra. Mágneses PDMS gél mozgása periodikusan változó mágneses térben.

3.2 Elektromos térrel változtatható tulajdonságú neutrális gélek

Az elektroeológiai hatást felhasználva elektromos térre érzékeny poli(dimetil-sziloxán) gélek állíthatók elő. A polimer térhálóba beágyazott TiO_2 részecskék külső elektromos tér hatására polarizálódnak és a nagyobb térerő irányába mozdulnának el, azonban a térháló megakadályozza a részecskék mozgását. E két ellentétes hatás eredményeként a külső szemlélő az elasztomer deformációját érzékeli. Az 11. ábrán elektromos térben történő deformáció látható



11. Ábra. TiO_2 töltőanyagot tartalmazó PDMS gél deformációja elektromos térben.

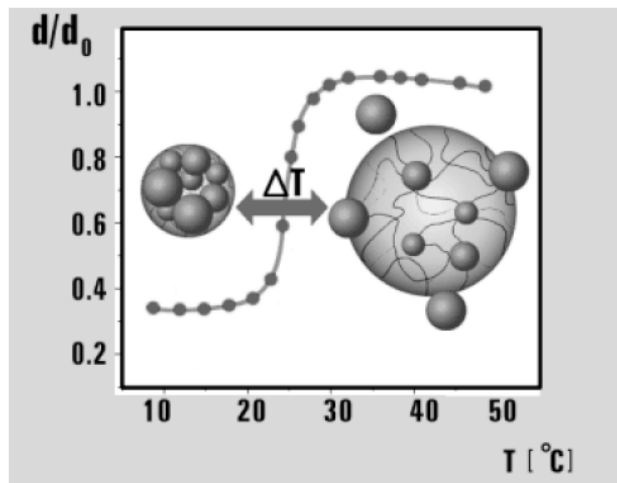
Az elektromos térre érzékeny elasztomerekkel nyújtást illetve összehúzódást nem lehet elérni, mivel nem az alkalmazott elektromos tér inhomogenitása határozza meg a deformációt. Azonban megfelelő elektród-elrendezés esetén bonyolultabb alakzat is létrehozható.^{39,40}

4. Szabályozott hatóanyag-leadás géllel

A hatékony gyógyszeres terápiának legalább három fontos kívánalmat kell kielégítenie. Olyan molekulát kell találni, amely gyógyító hatású. Ha a hatóanyaggal rendelkezünk,

akkor azt a megfelelő helyre kell eljuttatni, továbbá folyamatosan biztosítani kell a hatóanyag optimális koncentrációját a gyógyulási folyamat során. Ismert, hogy a méregdrága gyógyszer-hatóanyagoknak csak egy igen kis hányada jut el oda, ahol hatnia kell, nagyobb mennyisége kárba vész, vagy nemkívánatos változásokat okoz az egészséges helyeken. A hagyományos módszer ezért pazarló.

Fontos követelmény, hogy a „célba juttatott” hatóanyag koncentrációja csak megfelelő értékek között változzon. A kívánatosnál nagyobb mennyiségű hatóanyag ugyanis toxikus hatást is kifejthet. A minimális koncentrációnál kisebb mennyiség pedig kárba vész. Ezek a követelmények sem teljesíthetők maradék nélkül a hagyományos eljárásokkal. E problémák megoldásához új eljárások kidolgozására és új gyógyszer-hordozók előállítására van szükség. Polimergélek térfogatának a környezeti paraméterekkel előidézett befolyásolása megteremtette a szabályozott gyógyszerhatóanyag-leadásnak egy teljesen új lehetőségét.⁴¹



12. Ábra. Géllel történő szabályozott hatóanyag-leadás sémája.

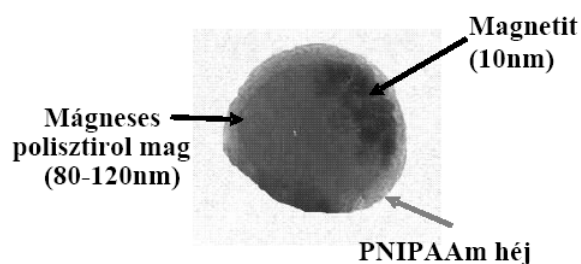
Képzelnék el, hogy a hatóanyagot kisméretű (nano- vagy mikro méretű) gélgömbökbe „csomagoljuk”, azaz a polimeroldatot a hatóanyag jelenlétében gélesítjük. A gélesítés a polimer láncok kémiai kötésekkel történő összekapcsolását jelenti. A térhálósítás mértékének megfelelő megválasztásával elérhető egy olyan állapot, amelynél a hatóanyag mérete jóval kisebb, mint a hálóláncok közötti átlagos távolság. Ebben az esetben a hatóanyag gélből történő kioldódásának nincsenek geometriai korlátai. Tételizzük fel, hogy a gélgömbök térfogatát a hőmérséklet kismérvű megváltoztatásával jelentős mértékben növeljük, azaz külső hatással duzzadást idézünk elő. Ha a mikro-gélgömböket, például a hőmérséklet emelésével, duzzadásra készítjük, akkor a térfogatváltozással arányos módon növekszik a hálóláncok közötti távolság, melynek következtében a gélbe zárt hatóanyag kioldódásának már nincsenek geometriai akadályai, így ennek kioldódási sebessége jelentősen megnő. A fordított eset is megvalósítható, amikor a gél térfogatát a gélkollapszus előidézésével csökkentjük. A térfogatváltozás következménye kettős. Egyrészt a hálóláncok közötti átlagos méret jelentősen csökken, ami komoly geometriai korlátozást jelent a mobil komponensek kioldódására. A gélkollapszus másik velejárója, hogy a gélgömbök felülete

„bőrösödik”, ami szintén lassítja a kioldódási folyamatot. Mivel a gél termodinamikai állapotát a környezetének összetétele is meghatározza, ezért, ha a kioldódott hatóanyag koncentrációja egy kritikus érték alá csökken, akkor a gél ismét a nagyobb duzzadásfokú állapotába jut, utat engedve a hatóanyag további kioldódásának. A gélkutatások egyik legintenzívebben vizsgált anyaga a poly(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) hirdogél. A gél kollapszusa a hőmérséklet növelésének hatására következik be a gél szerkezetétől, összetételétől függő - a testhőmérséklet közelében lévő - kritikus hőmérsékleten.^{42,43}

A környezeti hatásokra érzékeny gélek, a biológia és az orvos-biológia más területén is új lehetőségeket nyithatnak meg. A gél térfogatának nagymérvű megváltozása a hidrofil és hidrofób csoportok egymással versengő kölcsönhatásainak következménye. A külső hatással kiváltott átmenet jelentősen befolyásolja a gél felszínének adhéziós tulajdonságait. Ez utóbbi pedig fontos tényezője sejtkultúrák és szövettenyészetek előállításának.

4.1 Hőmérséklettel és pH-val szabályozható permeabilitású membránok

A mágnesség és a gélkollapszus összekapcsolása adta az ötletet a nyitó-záró mechanizmussal rendelkező, környezeti paraméterekkel szabályozható permeabilitású membrán kifejlesztésére.⁴⁴ E munka első fázisában mágneses polisztirol részecskéket állítottunk elő. A 100 ± 20 nm-es mérettartományba eső polisztirol (PS) részecskébe 10 nm átlagos méretű, szuperparamágneses tulajdonságú magnetit részecskéket építettünk be. A magnetit részecskékre minipolimerizációs technikával hőmérséklet érzékeny PNIPAAm hirdogél réteget vittünk fel. Így olyan mag-héj szerkezetű látexhez jutottunk, amelyek mérete – a PNIPAAm gél réteg miatt - széles határok között változtatható.⁴⁵ A PS magban lévő mágneses részecskék miatt a mag-héj szerkezetű részecskék inhomogén mágneses térrel mozgathatóak, homogén mágneses térben pedig a mágneses tér irányába mutató láncszerű aggregátumokat képeznek. Ezt az efféktust használtuk ki ahhoz, hogy a láncszerű aggregátumokat egy polivinil alkohol (PVA) mátrixba rögzítve membránt állítsunk elő.

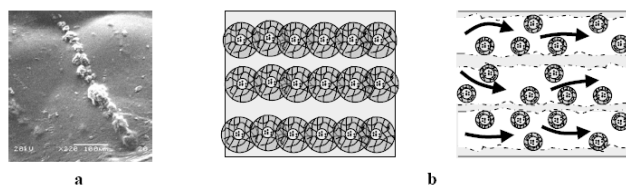


13. Ábra. A száraz állapotú, hőmérséklet érzékeny mágneses polisztirol részecske transzmissziós elektronmikroszkópos képe.

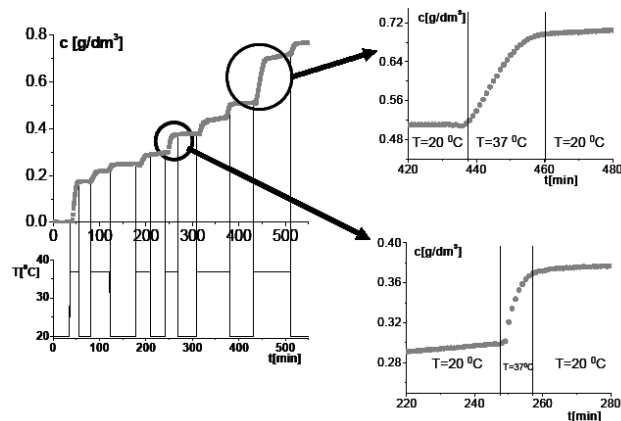
A hőmérsékletérzékeny latexet PVA oldatban diszpergáltuk, majd a PVA oldatot homogén mágneses tér jelenlétében glutaraldehyddel térhálósítottuk.

Az optikai mikroszkóppal és a SEM-el készített képek alapján a kialakított csatornák átmérője 5-10 μm . A nyitó-záró mechanizmust fehérjeoldatok permeációjával vizsgáltuk. A PNIPAAm fázisátalakulási hőmérséklete alatt a mag-héj

részecskék teljesen kitöltik a rendelkezésükre álló teret, így a fehérje molekulák nem jutnak át a membrán pórusain. Ha a hőmérsékletet a PNIPAAm fázisátalakulási hőmérséklete fölé emeljük, akkor a gélréteg kollapszusa miatt a csatornák megnyílnak, és megindul az anyagtranszport. A nyitó-záró mechanizmus egymás után többször is megismételhető. Hasonló technikával állítottunk elő olyan membránokat, amelyeknek nyitó-záró mechanizmusát a közeg pH-ja szabályozza. Ebben az esetben a mágneses PS részecskékre pH-érzékeny poliakrilsav (PA) gél réteget vittünk fel. Lúgos kémhatású oldatban a membrán csatornái zárva vannak, míg savas kémhatású oldatban a gélréteg duzzadásfokának csökkenése miatt a csatornák kinyílnak, lehetővé téve a molekulák szabad transzportját. A membránok szabályozható nyitó-záró mechanizmusát fehérje molekulák transzportjával vizsgáltuk.



14. Ábra. A mag-héj szerkezetű részecskékből képződött csatornák (a), valamint hőmérséklettel szabályozható nyitó-záró mechanizmus szemléltetése (b).



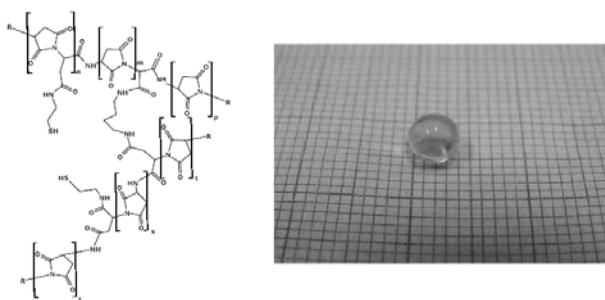
15. Ábra. Marha szérum albumin (MSA) fehérje (20 g/l) anyagtranszportja a hőmérséklet érzékeny membránon keresztül.

5. Protenoid gélek

A gélkollapszus jelensége lehetőséget teremt a gélbe zárt molekulák (hatóanyag) oldhatósági, és transzport tulajdonságainak környezeti hatásokkal történő befolyásolására. Az orvos-biológiai, gyógyszerészeti és kozmetikai alkalmazásoknak azonban határt szab, ha a gél a szervezet nem képes lebontani, ha maga a polimer ártalmas, vagy ártalmas anyagokra bomlik. Az eddigi tanulmányozott gélkollapszust mutató gélekre ez a jellemző.

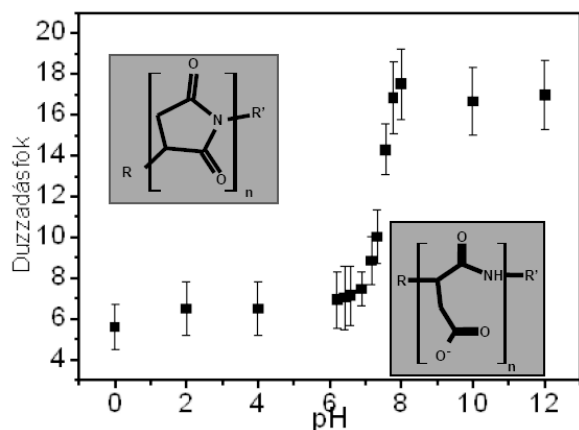
Laboratóriumunkban olyan szintetikus, poliaminosav alapú, biokompatibilis és gélkollapszussal rendelkező gélek előállítását tűztük ki célul, amelyek külső hatással szabályozható nyitó-záró mechanizmus megvalósítására képesek. Az így létrehozott gélek kizárólag az emberi szervezetben megtalálható molekulákból épülnek fel, így remélhetjük, hogy különböző humánbiológiai alkalmazások

(implantátumok, szintetikus izmok, mesterséges szövetek stb.) alapját képezhetik. A kizárólag aminosav alapú szintetikus gélek (proteoid gélek) új lehetőségeket teremthetnek a szabályozott hatóanyag-leadásban is, mivel az eddigi polimer mátrixszal szabályozott rendszerek előnyei mellett - felépítésüknek köszönhetően - a hordozók szerkezetén belüli, irányított lebomlása várható, ami a hatóanyag pontosabb célba juttatását teszi lehetővé. Ezen célok megvalósításának első lépése olyan, nagy molekulatömegű poliaminosav láncok előállítására, amelyből aminosav alapú térhálósító molekulák segítségével polimer gél alakítható ki. Poliaszparaginsav (PAS) géleket állítottunk elő poliszukcinimid (PSI) gélek hidrolízisével. A preparatív munka nagy molekulatömegű lineáris poliszukcinimid láncok előállításával kezdődött. Ezt követte a láncok térhálósítása természetes aminosavakkal (putrescinnel, spermidinnel, sperminnel és cisztaminnal) és aminosavval (lizinnel). A PAS géleket a PSI térhálók lúgos hidrolízisével állítottuk elő.



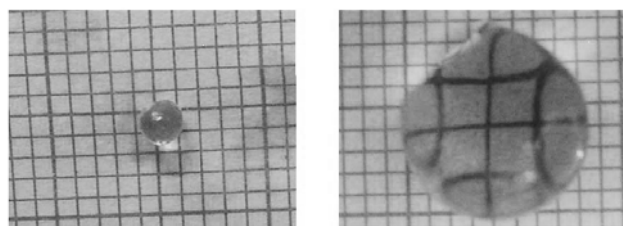
16. Ábra. Cisztaminnal és diaminobutánnal térhálósított poliaszparaginsav gél lúgos közegben.

Részletesen tanulmányoztuk a gélek rugalmas tulajdonságait, valamint duzzadási fokukat pH-tól való függését. Diaminobutánnal keresztkötött poliszukcinimid (PSI-DAB) gél abszolút duzzadási fokának pH-függését mutatja a 17. ábra. A gél duzzadási fokát pH = 7,3-ig gyakorlatilag nem változik. Ennek oka, hogy pH < 7,3 a gyűrűk zárt, szukcinimid formában vannak jelen, a gél hidrofób karakterű, ezért csak kis mennyiségű víz duzzasztószer megkötésére képes. pH > 7,3 közegekben a szukcinimidgyűrűk felnyílnak, poliaszparaginsav (PASP-DAB) gél jön létre. Polielektrolit gélét kapunk, amelynek a víz jó oldószere: a gél jelentősen duzzad. A gyűrű felnyílása irreverzibilis folyamat, ezért a gél ezután már a PASP-DAB gélekhez hasonlóan viselkedik. A gélek duzzadási fokának eme jellegzetes pH-függése meghatározó lehet a szabályozott hatóanyag leadásnál.



17. Ábra. PSI-DAB gél duzzadási fokának pH-függése.

Különleges lehetőséget jelent a duzzadási fok befolyásolására, ha a gél hálóláncait kétféle térhálósító molekulával kötjük össze. Az így előállított proteoid gél egyik keresztkötő-molekulájának felbontásakor a másik térhálósító molekula még egyben tarthatja a térhálót, így a gél nem oldódik fel, hanem a két keresztkötő eredeti mól arányától függő mértékű duzzadást szenved. A keresztkötők koncentrációjának megfelelő beállításával tehát előre meghatározhatjuk a gélek duzzadási fokának változását. Ha a gél egyik térhálósító molekulája redukálószer hatására reverzibilisen bomlól (pl. cisztamin) és a másik térhálósító nem redukálható (pl. diaminobután) a redukálószerrel előidézett duzzadási fok mértéke a diszulfidhidat tartalmazó (cisztamin) és nem tartalmazó (DAB) keresztkötők arányától függ. A 18. ábrán egy ilyen PAS gél redukció előtti és utáni állapota látható.



Redukció előtt

Redukciót követően

18. Ábra. A PAS gél duzzadási fokának változtatása redox környezetben

A négy éve megkezdett munkával leraktuk a polimergelek egy új irányának, a proteoid gélek kémiaiájának alapjait.⁴⁶⁻⁴⁸ Reméljük, hogy ezzel számos fontos, főként gyógyszerészeti és orvosi biológiai célokat szolgáló lágy anyag előállításához járulunk hozzá. Ezt a munkát már új kutatóhelyemen, a Semmelweis Egyetem Gyógyszerészeti Intézetében folytatom.

Köszönetnyilvánítás

Őszintén köszönöm valamennyi volt és jelenlegi tanítványomnak és munkatársamnak a hatékony segítségét. Nevüket az irodalomjegyzék tartalmazza.

Válogatott közlemények

- De Rossi, D.; Kawana, K.; Osada, Y.; Yamauchi A. *Polymer Gels, Fundamentals and Biomedical Applications* Plenum Press: New York, London, **1991**.
- Osada, Y.; Khokhlov A.R. *Polymer Gels and Networks* Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, **2002**.
- Gandhi, M.V.; Thompson B.S. *Smart Materials and Structure* Chapman & Hall: Amsterdam, **1992**.
- Zrínyi, M. *Magyar Tudomány* **1999**, 6, 682.
- Zrínyi, M. *Magyar Tudomány* **1999**, 6, 697.
- Zrínyi, M. *Trends in Polymer Science* **1997**, 5, 280.
- Garrido, L. (ed) *Complex Fluids* Springer: Verlag, London, **1993**.
- Okano, T. (ed) *Biorelated Polymers and Gels* Academic Press: Boston, San Diego, New York, **1998**.
- Zrínyi, M.; Horkay, F. „Studies on mechanical and swelling behaviour of polymer networks on the basis of the scaling concept” 1. „Experiments on chemically cross-linked poly(vinyl-acetate) gels in swelling equilibrium with toluene” *Polymer Bulletin* **1980**, 3, 665.
- Zrínyi, M.; Horkay F. *Studies on mechanical and swelling behaviour of polymer networks on the basis of the scaling*

- concept 3. „The osmotic compressibility of gels” *J. Polymer Sci.*, Polymer Physics Ed. **1982**, 20, 815.
11. Horkay, F.; Zrínyi M. „Studies on mechanical and swelling behaviour of polymer networks based on the scaling concept” 4. „Extension of the scaling approach to gels swollen equilibrium in a diluent of arbitrary activity” *Macromolecules* **1982**, 15, 1306.
 12. Horkay, F.; Zrínyi M. „Studies on mechanical and swelling behaviour of polymer networks on the basis of the scaling concept” 7. „Effect of Deformation on the Swelling Equilibrium Concentration of Gels” *Macromolecules* **1988**, 21, 3260.
 13. Zrínyi, M.; Rosta, J.; Horkay, F. *Macromolecules* **1993**, 26, 3097.
 14. Zrínyi, M.; Molnár, T.; Horváth, E. *Polymer* **1981**, 22, 429.
 15. Zrínyi, M.; Wolfram, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 90, 34.
 16. Filipcsei, G.; Szilágyi, A.; Csetneki, I.; Zrínyi, M. *MACROMOLECULAR SYMPOSIA* **2006**, 239, 130.
 17. Tanaka, T. *Science* **1982**, 218, 467.
 18. Zrínyi, M.; Horkay, F. „Studies on mechanical and swelling behaviour of polymer networks based on the scaling concept” 5. „Cross-over effects above and below the θ -temperature” *Macromolecules* **1984**, 17, 2805.
 19. Zrínyi, M.; Gálfı, L.; Smidrőczki, É.; Rác, Z.; Horkay, F. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95/4, 1618.
 20. Kárpátiné Smidrőczki, É.; Büki A., Zrínyi, M. *Kémiai Közlemények* **1993**, 76, 173.
 21. Büki, A.; Kárpáti-Smidrőczki, É.; Zrínyi, M. *Physica A* **1995**, 220, 357.
 22. Antal, T.; Droz, M.; Magnin, J.; Rác, Z.; Zrínyi, M. *Journal of Chemical Physics* **1998**, 109, 9479.
 23. Choppard, B.; Droz, M.; Magnin, J.; Rác, Z.; Zrínyi, M. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103, 1432.
 24. Droz, M.; Magnin, J.; Zrínyi, M. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, 9618.
 25. Kuhn, W.; Hargitay, A.; Katchalsky, A.; Eisenberg H *Nature* **1950**, 165, 514.
 26. Katchalsky, A. *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 393.
 27. Horkay, F.; Zrínyi, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1989**, 30, 133.
 28. Zrínyi, M.; Horkay, F. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **1993**, 2, 190.
 29. Zrínyi, M.; Szabó, D. *International Journal of Modern Physics B* **2001**, 15, 557.
 30. Zrínyi, M.; Barsi, L.; Büki, A. *Polymer Gels and Networks* **1997**, 5, 415.
 31. Zrínyi, M.; Barsi, L.; Büki, A. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 8750.
 32. Zrínyi, M.; Barsi, L.; Szabó, D.; Kilian, H.-G. *J. Chem Phys* **1997**, 108, 5685.
 33. Szabó, D.; Szeghy, G.; Zrínyi, M. *Macromolecules* **1998**, 31, 6541.
 34. Xulu, M.; Filipcsei, G.; Zrínyi, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 1716.
 35. Szabo, D.; Zrínyi, M. *International Journal of Modern Physics B* **2002**, 16, 2616.
 36. Varga, Zs.; Filipcsei, G.; Zrínyi, M. *Polymer* **2005**, 46, 7779.
 37. Varga, Zs.; Filipcsei, G.; Zrínyi, M. *Polymer* **2006**, 47, 227.
 38. Filipcsei, G.; Csetneki, I.; Szilágyi, A.; Zrínyi, M. „Magnetic Field-responsive Smart Polymer Composites (review), In: *Advances in Polymer Science, Oligomers, Polymer Composites, Molecular Imprinting*” Ed. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 137-189. (2007)
 39. Zrínyi, M.; Fehér, J.; Filipcsei, G. *Macromolecules* **2000**, 33, 5751.
 40. Filipcsei, G.; Fehér, J.; Zrínyi, M. *Journal of Molecular Structure* **2000**, 554, 109.
 41. Gyenes, T.; Zrínyi, M. *Acta Pharmaceutica Hungarica* **2001**, 71, 405.
 42. Gilányi, T.; Varga, I.; Mészáros, R.; Filipcsei, G.; Zrínyi, M. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2000**, 2, 1973.
 44. Csetneki, I.; Filipcsei, G.; Zrínyi, M. *Macromolecules* **2006**, 39, 1939.
 45. Csetneki, I.; Faix, M.K.; Szilágyi, A.; Kovács, A.L.; Németh, Zs.; Zrínyi, M. *J. Polymer Sci. Part A-Polymer Chemistry* **2004**, 42, 4802.
 46. Torma, V.; Gyenes, T.; Szakács, Z.; Noszál, B.; Némethy, Á.; Zrínyi, M. *Polymer Bulletin* **2007**, 59, 311.
 47. Gyenes, T.; Torma, V.; Gyarmati, B.; Zrínyi, M. *Acta Biomaterialia* **2008**, 4, 733.