

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

129. ÉVFOLYAM, 2023

1

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata
A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei
Magyar Kémiai Folyóirat 129. évfolyam, 1. szám 1-44. oldal, 2023

Útmutatás szerzőknek

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

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

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

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

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

A papír-alakú bírálatokat a következő címre kérjük eljuttatni: 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4, BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szerves Kémia Csoport, Huszthy Péter szerkesztő.

Az ELTE címet (ebben a formában: Magyar Kémiai Folyóirat, főszerkesztő, c/o ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1528 Budapest 112., Pf. 32.) csak akkor használják, ha kimondottan a főszerkesztőnek szóló levélről van szó (pl. reklamáció – mondjuk elfogult bírálat, plágium, etc. esetében).

Az irodalmi hivatkozásoknál a DOI számokat is kérjük feltüntetni.

Színes ábrákat csak fekete-fehér formában tudunk megjelentetni. Az emiatt bekövetkező esetleges információ-vesztés elkerülésére kérjük, hogy a szerzők ezt a körülményt tartsák szem előtt.

A képleteket és ábrákat külön file-ban is, vagy csak így kérjük csatolni a közlésre beküldött kéziratokhoz.

A levelező szerző elérhetőségét (telefon, fax, e-mail cím) kérjük a név lábjegyzeteként megadni.

Az angol nyelvű összefoglalót nem abstract formában, hanem bő kivonatként (legalább 3/4 nyomtatott oldal terjedelemben) kérjük csatolni.

Kérjük, hogy a tartalomjegyzékhez a szerzők adják meg közleményük angol címét.

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

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

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

és

MTA Kémiai Közlemények

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja

Megindította Than Károly 1895-ben

Főszerkesztő: Sohár Pál

A szerkesztőbizottság tagjai:

Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,
Keglevich György, Szakonyi Zsolt, Szilágyi László

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Dinnyés Tünde

TARTALOMJEGYZEK

CONTENT

NEKROLÓGOK

OBITUARIES

Andor Attila: In memoriam Ambrus Gábor
(1936-2022)2*Attila Andor*: In memoriam Gábor Ambrus
(1936-2022)2*Szilágyi László, Batta Gyula*: In memoriam
Kövér Katalin (1956-2023).....4*László Szilágyi, Gyula Batta*: In memoriam
Katalin E. Kövér (1956-2023)4

SZÉKFOGLALÓK

INAUGURALS

Marosi György: Funkcionális polimer rendszerek,
technológiák – evolúció7*György Marosi*: Functional polymer systems,
technologies – evolution7*Császár Attila Géza*: Kutatások a kvantumkémia
negyedik korszakában.....15*Attila Géza Császár*: Research in the fourth age
of quantum chemistry15

PHD ÖSSZEFOGLALÓK

PHD SUMMARIES

Juhász Kinga, Hell Zoltán: Heterogén
katalitikus szerves kémiai szintézisek
szelektivitásának vizsgálata.....34*Kinga Juhász, Zoltán Hell*: Investigation of the
selectivity of heterogeneous catalytic organic
syntheses34*Gyulavári Tamás, Veréb Gábor, Pap Zsolt és
Hernádi Klára*: Titán-dioxid fotokatalizátorok
fotokatalitikus aktivitásának növelése.....39*Tamás Gyulavári, Gábor Veréb, Zsolt Pap and
Klára Hernádi*: Enhancement of photocatalytic
activity of titanium dioxide-based photocatalysts39

In memoriam Ambrus Gábor (1936-2022)

ANDOR Attila*

Országos Onkológiai Intézet Szelenofehérje Kutató Osztály, 1122 Budapest, Ráth György u. 7-9.

A kémiai tudományok doktora, Zemplén Géza-díjas vegyész-mérnök, a Gyógyszerkutató Intézet volt igazgatóhelyettese életének 87. évében, 2022. október 2-án végleg el távozott közülünk.



Ambrus Gábor 1936. február 1-én született Kehidán. 1959-ben a Budapesti Műszaki Egyetemen jeles minősítésű vegyész-mérnöki oklevelet, 1966-ban kiegészítő gyógyszer-vegyész szakmérnöki diplomát szerzett. 1959 óta dolgozott a Gyógyszerkutató Intézetben, ahol 1972-ben tudományos csoportvezetővé, 1976-ban osztályvezetővé, 1985-ben a Biotechnológiai Főosztály vezetőjévé nevezték ki, majd 1998-tól az Intézet igazgatóhelyettese volt. Ambrus Gábor innovatív gondolkodásmódja egyet jelentett számos, iparban megvalósult eljárás kidolgozásával, illetve új, tudományos értékű felfedezésekkel. Széleskörű tudományos és általános műveltsége eligazodási pontot adott munkatársai számára. Sokat tanultam, tanultunk Tőle. Többen nőttek tudóssá irányítása alatt. Nyugdíjba vonulásakor több évtizedes kiváló szakmai munkájának elismeréseként a Gyógyszerkutató Intézet Örökös Tagja Életmű Díjban részesült.

1968-69-ben Ford-ösztöndíjasként az Egyesült Államokban, a Wisconsin Egyetemen dolgozott, ahol Charles J. Sih-vel először alkalmaztak kémiai módszerek mellett mikrobiológiai eljárást prosztaglandin származékok előállítására.

Munkásságát a biotechnológiai és szerves kémiai eljárások együttes alkalmazása jellemzi. Eljárásokat dolgozott ki szteroid gyógyszerhatóanyagok és szintézis kulcsintermedierek előállítására, amelyeket a Richter Gedeon Nyrt-ben hasznosítanak. Tevékenyen részt vett a mevinolin és pravastatin koleszterinszint-csökkentők, a ciklosporin immunszuppresszáns, továbbá a tobramicin, a kanamicin B, az apramicin és a sziszomicin aminoszteroid-szerkezetű antibiotikumok új fermentációs előállítási eljárásainak kidolgozásában, melyek közül az előbbiek gyártását a Biogal Gyógyszergyárban, a legutóbbi előállítását a Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyárában valósították meg. Új eljárást fejlesztettek ki munkatársaival a tumorgátló daunomicin antibiotikum előállítására, mely kiindulási anyagnak szolgált az adriamicin rákellenes gyógyszer szintéziséhez.

Tudományos fokozatai: egyetemi doktor, amit 1966-ban szerzett a Budapesti Orvostudományi Egyetem Gyógyszerész Karán, a kémiai tudományok kandidátusa címet szerezte 1983-ban, majd a kémiai tudományok doktora 1995-től.

Ambrus Gábor 130 tudományos közlemény, illetve szabadalom szerzője, társszerzője. Munkásságáért kiváló feltalálói oklevéllel és 1993-ban Zemplén Géza fődíjjal tüntették ki. Kimagaslóan sikeres feltalálói tevékenysége, valamint a kiemelkedő színvonalú és hatékonyságú iparjogvédelmi munkássága elismeréseként 2000-ben Jedlik Ányos díjat nyert el.

Tagja volt a Magyar Tudományos Akadémia Szteroidkémiai, Biomérnöki és Antibiotikum Munkabizottságainak. Részt vett egyetemi hallgatók és doktoranduszok oktatásában a Budapesti Műszaki Egyetemen és az Eötvös Loránd Tudományegyetemen.

Szellemi örökségünk, amit Ambrus Gábor ránk hagyott óriási és munkássága nemzetgazdasági szempontból is jelentős.

Kollégái és tanítványai nevében búcsúzom Tőle.

* Tel.: +36 1 224 8600/1353, e-mail: andor.attila@oncol.hu

In memoriam Gábor Ambrus (1936-2022)

Gábor Ambrus, DSc., chemical engineer, recognized by Géza Zemplén and Anyos Jedlik Prizes, former deputy director of the Institute for Drug Research, died on 2nd October at the age of 87.

Gábor Ambrus was born on February 1st, 1936 in Kehida. He graduated from the Budapest Technical University as chemical engineer in 1959, specialized as medicinal chemist in 1966. He was working for the Institute for Drug Research since 1959: scientific group leader from 1972, head of department from 1976, head of the Biotechnology Division from 1985, deputy director from 1998. His innovative activity was highly instrumental both in the elaboration of several, industrially realized technologies and significant scientific discoveries. Recognizing his outstanding professional activity for several decades, on retiring in 2005 he was awarded the Life Member of the Institute for Drug Research Award.

In 1968-69 he worked as a Ford fellow at the University of Wisconsin. With Professor Charles J. Sih they were the first to apply microbial processes beside chemical methods in the synthesis of prostaglandin derivatives.

His activities were characterized by the parallel utilization of biotechnological and chemical tools. He elaborated procedures for manufacturing medically useful steroids and their key intermediates, which are utilized in Gedeon Richter Ltd. He actively participated in elaboration of new fermentation methods for manufacturing of mevinnolin and pravastatin cholesterol-lowering agents, cyclosporin immunosuppressant, tobramycin, kanamycin B, apra-

mycine and sysomycine amino-glycoside antibiotics, realized in Biogal (and the last one in Chinoïn). He and his co-workers developed a new method for manufacturing the anti-cancer antibiotic daunomycine, also serving as starting material for the synthesis of adriamycine, another anti-cancer antibiotic.

Gabor Ambrus received his doctoral degree in 1966 from the Faculty of Pharmacy, Budapest Medical University, his Candidate in Chemical Science title in 1983 and Doctor of Science (DSC) title in 1995 from the Hungarian Academy of Sciences.

He was the author or co-author of 130 scientific publications and patents. His excellent scientific activities and inventorship were acknowledged by the Excellent Inventor Award, by the Géza Zemplén Main Award in 1993, and by the Anyos Jedlik Prize in 2000.

He was member of the Steroidchemistry, Biological Engineering and Antibiotics Working Committees of the Hungarian Academy of Sciences. He participated in teaching and lecturing for university and Ph.D. students at the Budapest Technical University and the Lóránd Eötvös University of Sciences.

The intellectual heritage that Gábor Ambrus and his scientific activity left behind is of highly significant economical value. With his farewell an outstanding personality of the industrial pharmaceutical research of Hungary is lost.

We say goodbye on behalf of his colleagues and disciples.

In memoriam Kövér Katalin (1956-2023)

SZILÁGYI László, BATTÁ Gyula*

Debreceni Egyetem, Kémiai Intézet

*A kínba még csak most fogunk mi restek,
De Te már aláírtad művedet...
(József A.)*

Nem hittük volna, hogy ez megtörténhet. Mi, akik Kati közelében voltunk fizikailag és napi gyakorisággal, tanúi voltunk annak a hősiességnek amit könyörtelen betegségével vívott. Még két héttel a tragédia bekövetkezése előtt sem tudtuk elképzelni, hogy rövidesen már csak virágok fogják őrizni emlékét irodája ajtaja előtt. Hiszen együtt ebédeltünk, telefonon és személyesen tudtunk beszélgetni, mintha minden a legnagyobb rendben lett volna.

Kövérek Katalin 1956-ban született Debrecenben, középiskolai és egyetemi tanulmányait egyaránt eminens eredménnyel végezte el. 1979-ben nyert vegyész diplomát az egykori Kossuth Lajos Tudományegyetemen (KLTE). Álma kezdetektől fogva a kutatói életpálya volt. Teljes joggal: erre predestinálta kivételes tehetsége, a kristálytisztaság, logikus gondolkodás, az összefüggések felismerésének képessége, rendszerszemlélete. Kitüntetéses diplomával a zsebében azonban nem jutott neki egyetemi állás a végzés után.

1979-től a BIOGAL Gyógyszergyár alkalmazásában „analitikai mérnök” beosztásban dolgozott a KLTE Szerves Kémiai Tanszékén kihelyezett munkatársként húsz éven keresztül. Eleinte számítástechnikai képzéssel foglalkozott Dinya Zoltán mellett, majd 1981-ben csatlakozott a Szilágyi László professzor által vezetett NMR szerkezetkutató laborhoz, ahol hazánkban először állítottak üzembe szupravezető mágnesű impulzus Fourier NMR spektrométert, ami óriási lehetőségeket kínált a modern NMR történetének hőskorában. 1984-ben már egyetemi doktor egy NMR témájú értekezéssel. A Batta Gyulával közösen írt disszertációjuk elfogadása után mindketten a Kémiai Tudomány kandidátusai lettek 1988-ban. (A két szerzőnek összesen 58 közös közleménye született, az utolsó 2023 januárjában jelent meg.) A BIOGAL privatizációját követően azonban Kati korábbi állása megszűnt. 1999-től a Debreceni Egyetem (DE) Szerzetlen és Analitikai Kémiai Tanszékére került tudományos munkatársként, ahol 2008-ban nyert egyetemi tanári kinevezést. 2002-ben az MTA doktora, 2013-ban az MTA levelező, majd 2019-ben rendes tagja és 2017-től az MTA Kémiai Osztály elnökhelyettese. (A 700 MHz-es nagyteljesítményű NMR spektrométer beszerzése 2017-ben



Kati és a debreceni NMR iskola munkásságának egyfajta értékelése is volt.) Számos elismerésben részesült pályája során amelyek közt a legjelentősebbek: Bruckner Győző-díj, 2010, Premio Hispano-Hungaro Gamboa-Winkler díj, 2010, Hajdú-Bihar megyei 'Prima díj', 2014, Kajtár-Hollósi Alapítvány emlékplakett, 2017, A Magyar Érdemrend tisztikeresztje, 2022. A tudományos élet szervezésében számtalan feladatot vállalt: A DE Kémiai Tudományok Doktori Iskoláját (KTDI) vezette 2016-tól és a TTK Habilitációs Bizottság elnöki tisztségét is ellátta. A DE Professzori Klub alapító és elnökségi tagja volt. Unokatestvérével, Oláh Éva gyermekgyógyász professzor asszonnyal együtt vonzó kulturális programok szervezésével sokat tettek a Klub színvonalas működtetéséért. A Bolyai János Kutatási Ösztöndíj Szakértői Kollégium tagja 2010-től. OTKA, OMFB, TÉT, MKM-FKFP, ETT, NKFI, GINOP és nemzetközi pályázatok (East-NMR (FP7), HORIZON-2020) témavezetőjeként vagy résztvevőjeként szerzett támogatást csoportja kutatásaihoz. Külföldön (USA, University of Arizona, Tucson, Svédország, Stockholm University) vendégkutatóként dolgozott, kiterjedt nemzetközi szakmai kapcsolatokkal rendelkezett, konferenciák szervezőjeként és nem ritkán meghívott előadójaként vállalt szerepet. Tudományos folyóiratok munkáját szerkesztői és bírálói tevékenységgel támogatta. Az MTA támogatott kutatói hálózatában 2019-ben megalapította és vezette a „Molekuláris Felismerés és Kölcsönhatás” Kutatócsoportot. Pályája során mintegy 200 tudományos közleményére több mint 4500 hivatkozást kapott.

* E-mail: lszilagy@unideb.hu, batta@unideb.hu

A vázolt életpályát tekintve azt gondolhatnánk, hogy tudományos pályafutása nyílegyenesen vezetett a legnagyobb, nemzetközileg is elismert tudományos teljesítményeknek az akadémiai tagságban kifejezett megkoronázásáig. A fiatal, nagy ambíciókkal induló életpálya azonban tartogatott számára – igaztalanul – számos nehézséget, keserű fordulatokat, csalódást, kegyetlen próbatételt. A sors kivételes talentummal ajándékozta meg, egyébként azonban nem volt kegyes hozzá. *Sors bona, nihil aliud*. Veleszületett csípőproblémái élete nagy részén át elkísérték, egyre nagyobb szenvedéseket okozva. Ezen végül a műtétek és a szigorú életmód enyhített.

Szeretett fiát a legszebb ifjúkorban ragadta el a gyógyíthatatlan betegség. Szülőt, édesanyját ennél nagyobb csapás, gyász nem érhet. *Stabat Mater Dolorosa* – egy életen át. Utolsó éveiben a könyörtelen kórral folytatott hősies küzdelem jelentett súlyos teherként. A csapásokra, megpróbáltatásokra adott válasza kezdetektől fogva az alkotó munka, kitartás, küzdeni akarás, megsokszorozott erőfeszítés volt. Soha nem adta fel, talpon tudott maradni és úrrá lenni a legnagyobb egyéni válsághelyzeteken. Az intellektuális kihívások ellenállhatatlan vonzerőt jelentettek számára. Tudatosan kereste is ezeket: minél nehezebb feladat, annál jobb. Lelkesen beszélt egy-egy akrobatikus impulzusszekvencia során felmerült problémák megoldásáról (akár értette a hallgató, akár nem...). Magasrendű (ha nem a legnagyobb) boldogság forrása volt ez számára.

A látszólag törekeny test az akarat által megacélozott fizikumot takart. Csípőproblémáira az úszás volt a válasz gyermekkorától fogva, és nem amatőr szinten. A Balatont tíz alkalommal úszta át, korosztályában mindig az első helyek egyikén végezve. „Úszás nélkül már rég tolókcocsiba kerültem volna” – mondta nem egyszer. De a természetjárás és a kerékpározás is a kedvenc sportok közé tartozott. Ezek sem „iskolás fokón”: egy kiránduláson eltévedve aznap 140 km-t „tekert”. Kevesen tudták felvenni az általa diktált tempót. Szabad idejében (esetenként munka közben is) kedvenc klasszikus zenéit hallgatta – elmélyült, értő élvezettel. Koncert Debrecenben nemigen múlhatott el nélküle (és szeretett édesanyja nélkül). „Kikapcsolódásként” virágokat ápolt és nevelt szeretettel, irigylésre méltó hozzáéréssel; mellékesen pedig kiváló háziasszony volt. Számára nem volt különbség munka és hobbi, „szórakozás”, fő- és melléktevékenység között. Maximalista volt. Bármire kezdett, azt csak teljes odaadással, 100%-os hatékonysággal volt szabad művelni, egyébként ne fogjunk hozzá. Pedánsan szabályozott életvitelében a kutatómunka jelentette a legfőbb „szentség”-et, ezt követte az úszás/sport, és – a 11:30-as ebédidő. :))

Kedvenc kutatási területén, az NMR módszerfejlesztésben nemzetközi szinten is magasan jegyzett eredményeket

produkált. Kreativitása nem ismert határokat, ha egy téma felkeltette érdeklődését, addig nem nyugodott, míg elő nem tudott rukkolni a megoldással. A kezdeményezés és a „szellemi tulajdon” minden esetben, és megkérdőjelezhetetlenül az övé volt. Egyre inkább felismerte azonban, hogy a tudományos kutatás csapatmunka; ezt tehetséges fiatalok motíválásával és bevonásával valósította meg, viszonylag rövid idő alatt látványos eredményeket produkálva. A fiatalok fejlődését sokrétűen segítette, pl. a KTDI vezetőjeként vagy számos ezirányú testületben (pl. Bolyai ösztöndíj) való közreműködéssel. Alapjelleme, a végtelen szerénység, előzékenység, az önfeláldozásig terjedő segítőkészség ezekben a közösségszervező kapcsolatokban is minduntalan megnyilvánult. A fiatalokat, de bárkit, akivel kapcsolatban állt, teljesen egyenrangúként kezelte. Mi sem állt távolabb tőle, minthogy professzori, akadémiai „rangját” emberi kapcsolataiban érzékeltesse. Márai maximája – „az embernek csak egyféle rangja van: a jelleme” – reá tökéletesen illett. Egyre gyarapodó kutatócsoportjának menedzselése (pályázatok, stb.), egyetemi, akadémiai testületekben (bírálati és egyéb bizottságok, stb.) vállalt megbízatais nyomán egyre növekvő adminisztratív kötelezettségek (határidők, jelentések sokasága, stb.) nyomasztották. Mindezeknek pedáns precizitással eleget is tett; a hivatali formalitásokat, a túlburjánzó bürokráciát (a hivatal packázásait) azonban nehezen viselte.

Az utolsó két hét kivételével hiánytalanul eleget tett nagyszámú kötelezettségének, mindenek előtt és fölött azonban szakmájának, amelynek szerelmese volt, és olyan színvonalon művelte amire kevesen voltak képesek itthon és a nagyvilágban is. Impozáns, nemzetközi mércével is magasan jegyzett életműve a tragikus szakadás ellenére sem tekinthető torzónak. Inkább hasonlatos egy katedrálshoz, amely az építés bármely szakaszában teljes egész, bár tovább építhető. Tele volt tervekkel – „tele bőrdönddel” ment el, akár Bartók – gazdag hagyatékához nehéz lesz méltónak lenni – ha lehet egyáltalán. Ha szabadna kulcsszavakba sűríteni (nem volna szabad) aki Ő volt – a világon egyszer – akkor talán ezek lehetnének: szelídség, szerénység, szolgálat, önfeláldozás, hűség, és a szeretet (mely „ezek közül a legnagyobb”).

A húsvéti ünnepek után, április 15-én hunyt el, pontosan azon a napon, amikor egy évvel korábban drága édesanyja. Szerető férje Erdődi Ferenc professzor mindvégig odaadóan ápolta, egy pillanatig sem hagyta magára a nehéz órákban.

Hiányzol, Kati! A világ fázósabb, szegényebb, üresebb Nélküled.

Családod, szeretteid fájdalmában nehéz szívvel osztozunk, gazdag szakmai és emberi hagyatékodat törekszünk megőrizni, és méltó módon ápolni.

In memoriam Katalin E. Kövér (1956-2023)

We didn't think this could happen. Those of us who were close to Katalin physically and on a daily basis witnessed the heroic struggle she waged against her relentless illness. Even two weeks before the tragedy, we couldn't have imagined that lonely flowers would soon keep vigil in front of her office door.

Katalin Kövér was born in Debrecen in 1956, and completed her high school and university studies with outstanding results. In 1979, she obtained a chemistry degree at the former Lajos Kossuth University (KLTE). From the beginning, her dream was to become a researcher. With full right: she was predestined for this by her exceptional talent, crystal-clear, logical thinking, ability to recognize relationships, and system approach.

She got a post as "analytical engineer" in the local pharmaceutical company BIOGAL with a formal fellowship at the Department of Organic Chemistry of KLTE for the next twenty years.

In 1981, she joined the NMR structure research laboratory at the Department of Organic Chemistry of KLTE where a superconducting pulse Fourier NMR spectrometer was put into operation for the first time in Hungary. From 1999, she obtained a post in the Department of Inorganic and Analytical Chemistry of the University of Debrecen as a research associate, to be appointed to professor in 2008. In 2002, she received a doctorate title (DSc) from the Hungarian Academy of Sciences (HAS); in 2013 she became correspondent member and in 2019 regular member of HAS.

She has received numerous awards and distinctions during her career, the most significant ones being: the Bruckner Győző Award (2010), Premio Hispano-Húngaro Gamboa-Winkler Award (2010), 'Prima Award' of Hajdú-Bihar County (2014), Kajtár-Hollósi Foundation Commemorative Plaque (2017), and the Hungarian Order of Merit officer's cross (2022).

She obtained support for her group's research as a supervisor or participant in several Hungarian (OTKA, OMFB, TET, MKM-FKFP, ETT, NKFI, GINOP) and international tenders (East-NMR, FP7, HORIZON-2020). She was guest researcher for years in the USA (University of Chicago and of Arizona, Tucson) and Sweden (Stockholm University), had extensive international professional contacts, took on the role of conference organizer and was often invited speaker. She was elected as editor of international scientific journals. In 2019 she founded and led the "Molecular Recognition and Interaction" Research Group in the HAS's research network. During her career she received more than 4,500 citations for her 200 scientific publications.

Destiny gifted her with an exceptional talent, but was not kind to her otherwise. *Sors bona, nihil aliud*. Congenital hip problems accompanied her for most of the life inflicting more and more suffering upon her. This was eventually alleviated by surgeries and a strict lifestyle. Her beloved son was taken by an incurable disease in his prime youth. No greater calamity or grief can befall a parent as mother. *Stabat Mater Dolorosa* - for a lifetime. In her last years, the heroic struggle with the merciless disease was a heavy burden. From the very beginning, her response to adversity and trials was creative work, perseverance, the will to fight, and multiplied effort. She never gave up, was able to withstand afflictions and master the biggest individual crisis situations. Intellectual challenges presented irresistible attraction for her. She consciously sought challenges; the more difficult the task, the better. She enthusiastically talked about solving problems that arose, e.g., in implementing an acrobatic NMR pulse sequence (whether the listener understood it or not...). This was a source of great (if not the greatest) happiness for her.

The seemingly fragile body covered a physique steeled by will. Swimming was the answer to her hip problems from childhood, and not at an amateur level. She swam over the Lake Balaton (5.2 km) ten times, always getting one of the first places in her age group. "Without swimming, I would have been in a wheelchair a long time ago," she used to say more than once. Nature walks and cycling were further favorite sports of hers. Few could pick up the pace she dictated. In her free time (sometimes even while working), she listened to her favorite classical music - with deep, understanding pleasure. No concert in Debrecen could hardly have passed without her presence (and without her beloved mother). As a "relaxation", she nurtured and cultivated flowers with love and enviable skill; and by the way, she was an excellent housewife. There was no difference between work and hobby, "entertainment", main and secondary activities for her. She was maximalist. Whatever she started, it had to be done with full dedication and 100% efficiency, otherwise let's not start it. In a meticulously regulated way of life, research work was the main "sacrament", followed by swimming/sports, and - lunch time at 11:30:)).

In her favorite field of research, developing and designing new methods in NMR spectroscopy, she produced internationally recognized results. Her creativity was unlimited, if a topic attracted her interest, she didn't rest before coming up with a solution. The initiative and intellectual property were always and unquestionably hers. She increasingly realized that scientific research is a team effort; this was achieved by motivating and involving talented young people, producing spectacular results in a relatively short time.

Her basic personality, infinite modesty, politeness, helpfulness extending to self-sacrifice, was always manifested in relationships aiming to organize communities. She treated young people, but anyone else she came in contact with, as complete equals. Nothing was further away from her character than to make feel her academic "rank" in human relationships. Márai's maxim - "a person has only one rank: his character" - suited her perfectly. The task of management of her continuously growing research group (tenders, etc.), and assignments in university and academic bodies (examination and other committees, etc.) put pressure on her by increasing administrative obligations (deadlines, multitude of reports, etc.). She fulfilled all of these with pedantic precision; having, however, hard time bearing the office formalities and excessive bureaucracy.

With the exception of the last two weeks, she completely fulfilled numerous obligations, but above all, the profession which she was in love with and cultivated it to a level that few people in the country or in the international research community were capable of. Despite her tragic, premature death, the impressive oeuvre she left behind cannot be considered unfinished. It is more like a cathedral, which is whole at any stage of construction, although it can be built on. She was full of plans - left with a "suitcase full", like Bartók - it will be difficult to live up to her rich legacy - if at all.

She passed away after the Easter holidays, on April 15, exactly the day her beloved mother died a year earlier. Her loving husband, Professor Ferenc Erdődi, devotedly cared for her all the time, never leaving her alone during the difficult hours.

We miss you, Kati! The world is colder, poorer, emptier without you. We share the pain of your family and loved ones with a heavy heart and strive to preserve your rich professional and human legacy and nurture it in a dignified manner.

Funkcionális polimer rendszerek, technológiák – evolúció*

MAROSI György**

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Szerves Kémia és Technológia Tanszék Műegyetem rkp. 3. 1111 Budapest, Magyarország

1. Előzmények, fogalmak, példák

A *funkcionális* jelző teleologikus kapcsolatot fejez ki egy objektum (pl. polimer, technológia, stb.) jellemzői és annak hasznosulási célja között, más szóval egy kapcsolat a műszaki tényezők világa és a felhasználói igények között¹. A természet funkcionális polimer rendszerei, az élővilágban kifejlődött biokompozitok – pl. az élőlények biztonságát szolgáló szálak és réteges struktúrák – az evolúció előrehaladásával egyre több információt hordozó, egyre intelligensebben szabályozott anyagrendszereké váltak. Ennek a motorja a törekvés a létezés biztonságára, adaptálódva a környezet változásaihoz – „az élet egy információfeldolgozó rendszer... az igazi titok a szoftver, nem pedig a hardver”². A biztonságot az anyagrendszer („genotípus” jellegű) és a körülmények, valamint a véletlen által is meghatározott („fenotípus” jellegű) tényezők optimális viszonya eredményezi. Az információkat hordozó makromolekulák fejlődésének eredményeként létrejött legbonyolultabb „funkcionális polimer rendszer” – az ember – által alkotott anyagok és azok gyártástechnológiái szintén csak a biztonság feltételeinek megteremtésével tudják optimálisan betölteni a funkciójukat.

Az ember által átalakított világ biztonságát az anyag – környezet – információ – technológia adaptív kölcsönhatása tudja fenntartani. A biztonság fogalma ennek értelmében szintén fejlődésen ment keresztül: a kezdeti biztonságérzetre irányuló értelmezés helyett egy globális fogalom jelent meg, amely számos fontos gazdasági, műszaki, életminőségi területet foglal magába – mint pl. a gazdaságbiztonság, a minőség biztonsága, energiabiztonság, kiberbiztonság, biológiai biztonság, kémiai biztonság, gyógyszerbiztonság – és szerepe rohamosan növekszik.



1. Ábra. A biztonság egyes részterületei, ahol a funkcionális polimer rendszerek szerepe jelentős (a többlet vonal jelzi, hogy a sor folytatható)

Az 1. ábrán látható területek biztonságát szolgáló valamely igénynek megfelelő funkcionális anyagrendszer alkotórésze bármilyen anyagfajta (fém, kerámia, félvezető, polimer, bioanyag) lehet, célirányos – részecske, szál, vékonyréteg,

nanostruktúrált objektum, vagy kompozit – formában. Ha egy társított kombinációban polimer a domináns komponens, akkor az funkcionális polimer rendszernek tekinthető.

Így ezeknek az anyagrendszereknek a közös alapja az anyagtudomány és kapcsolódhatnak a kémia, fizika, biológia, geológia mellett, a gépészmérnöki, villamosmérnöki, vegyészmérnöki, gyógyszerészeti, valamint orvostudományi tudományterületekhez. Egy funkcionális polimer rendszer valamely felhasználói igényhez alkalmazkodik. A mechanikai igényekhez alkalmazkodó anyagokat szerkezeti anyagok megnevezéssel is megkülönböztetik. A szükséges funkciók betöltésére sajátos tulajdonságaik révén alkalmaznak, ilyenek pl. a nagy felület/térfogat arány, szupramolekuláris szerkezet, tűzgátló jelleg, piezoelektromosság, mágnesség, lumineszcens, fotovoltaiikus, vagy egyéb sajátos elektronikai, optikai, nukleáris, vagy biológiai jellemző, rezponzív, alakemlékező, öngyógyító, energiatároló képesség. Egy polimer funkcionálizálása – funkciók csoportok, vagy adalékanyagok bejuttatásával – jobb reakcióképességet, fázisszétválasztást, fokozott összeférhetőséget (kompatibilitást), szupramolekuláris önszerveződést, vagy külső stimulációra válaszoló (rezponzív, adaptív) viselkedést eredményezhet. A funkcionálizálásnak – s így a funkcionális anyagok alkalmazásával elérhető megnövekedett biztonságnak – természetesen költsége van, amely az optimálisan betöltött funkcióban térül meg egy gazdaságos funkcionális polimer rendszer esetében. Ennek változását az igények és az innováció függvényében számos funkcionális polimer rendszer műszaki története jelzi, mint pl. a cellofán, a gumiabroncs, a szemészeti lencsék, a tablettabevonó polimer rendszerek¹⁻⁶.

A funkcionális polimer rendszerek fő alkalmazási területei közé a járműipar, a biztonságos élelmiszer-csomagolás, az egészségipar, a bionika, robotika, energetika, elektronika, az építőipar, és a biztonsági technológiák (katasztrófa- és honvédelem) tartoznak. E területeken új stabilizátorok, katalizátorok, hatóanyag-hordozó rendszerek, felületi lerakódást gátló (antifouling), vagy bioadhéziót növelő rétegek, polimer membránok, biomimetikus vázstruktúrák, teranosztikumok, bioszenzorok, stb. készülhetnek funkcionális polimer struktúrákból⁷. A *multifunkcionális rendszerek* több funkció – pl. tűzvédelmi, szilárdságnövelő, hőszigetelő, energiatároló, gyógyszerhordozó, stabilitásnövelő képesség – szinergikus kombinálásával készülnek.

* A közlemény Marosi György, az MTA levelező tagja által tartott székfoglaló előadás szerkesztett változata

** Tel.: 36 1 463-3654, e-mail: marosi.gyorgy@vbk.bme.hu

Új funkciók kialakítása *funkcionális technológiák* megvalósításával történik, ami magában foglalhatja új anyagok változó alkalmazási igényei szerinti flexibilis szintézisét, feldolgozását, minőségbiztosítását és az eljárás modellalapú fejlesztését. A funkcionális technológiák jellemző példái a chipgyártás, a gyógyszeripari amorf szilárd diszperziók előállítás, robotok intelligens anyagfajtáinak kifejlesztése.

A hasonlóan fontos, feltörekvő technológiák azonosítása funkcionális megközelítést alkalmazó *technológia-előrejelzési* eljárással történhet, amely a fejlődési minták felderítésére alkalmas kétváltozós kovariációs (más néven „functional reasoning”) statisztikai módszer. Ez számos dolgot egyszerre tud figyelembe venni (pl. a kölcsönhatásokat, a rövid és hosszú távú viselkedést, stb.) és integrálható olyan szövegbányászati algoritmusokkal, melyeket szabadalmi dokumentumokra, szakértői ismeretekre specializáltak, valamint beépíthető a természetes nyelvi feldolgozó elemző eszközláncba („toolchain”)¹.

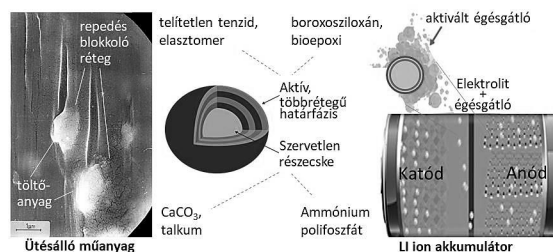
A statisztikai módszerek alkalmazásának nagy szerepe van abban is, hogy a funkcionális technológiákban maximálisan érvényre jussanak az Ipar 4.0 elvek, mint pl. a gyártóegységek kommunikációja egymással, a folyamatmegértésen alapuló számítógépes irányítás, a technológia digitális másának létrehozása, alkalmazása és folyamatos fejlesztése, valamint az önszervező mechanizmusokon alapuló decentralizáció. A decentralizált hálózatokba szervezett gyártás rugalmasan tud alkalmazkodni a dinamikusan változó igényekhez és külső tényezőkhöz. A teljesen integrált, automatikusan ellenőrzött, állandóan javuló technológia így a hatékonyság mellett a megbízhatóság magas szintjét tudja biztosítani.

2. Sajat kutatási területekről választott példák

A kiválasztott területeken a példák sokasága miatt nincs mód a kapcsolódó eredmények részletes ismertetésére, így a legtöbb esetben a részletek tekintetében a hivatkozott publikációra kell támaszkodni. Csúpn néhány esetben kerül sor a vonatkozó funkcionális polimer rendszer bővebb bemutatására és alkalmazási lehetőségeinek ismertetésére.

2.1. Közlekedésbiztonság

A mechanikai biztonság megteremtése hagyományosan a járműipar kiemelt céljai közé tartozik, az elektromos autók előretörése óta emellett a tűzbiztonság is hasonló fontosságúvá vált. Az anyagválasztást az utóbbi időben a környezetbiztonság is befolyásolja, amit jól mutat az Európai Unió ELV direktívája⁸. E célok elérésére ütköző és műszerfal előállítására alkalmas kompozitok kedvező merevség-szívósság arányát többretegű (kémiai és fizikai kompatibilizáló) fázishatárreteg kialakításával⁹, valamint erősített polimer rendszerekben először alkalmazott (telítetlen) reaktív felületaktív anyagokkal^{10,11}, az égésgátlást pedig termikusan adaptív (hő hatására aktiválódó) adalékrendszerrel¹² oldottuk meg. A rétegstruktúrából a megnövekedő hőmérséklet hatására kiszabaduló, aktivált égésgátló hatása a 2. ábra szerint megelőzheti a lítium-ion akkumulátorokból kiinduló gépjárműtüzeket.



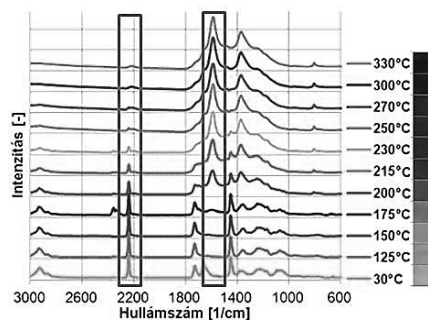
2. Ábra. Ütközési energiát szétoszlató és égésgátlást szabályozó fázishatár-retegek gépjárművek funkcionális komponenseihez

Felismertük, hogy önerősített kompozitok (önmagukban éghető) orientált polimer száalai az erősítés mellett, a hő hatására bekövetkező zsugorodásuk eredményeként aktív szerepet tölthetnek be az égésgátlásban, jelentősen csökkentve az önkioltó szint eléréséhez szükséges adaléktartalmat¹³. Így pl., biztonságos, könnyű bukósisakok előállítására alkalmas égésgátló, önerősített és 100%-ban újrahasznosítható, polimer struktúrák készíthetők.

Repülőgépek biztonságához kapcsolódó egyik feladat a villámvédelem, amely nélkül súlyos károk érik a burkolatot. Egyre nagyobb igény van radarabszorbens repülőgépekre, amelyek esetében vezetőképes, égésgátló, fémmentes bevonat kifejlesztése volt a feladatunk. E célokra megfelelő funkcionális polimer felületi réteg kialakítása a 3. ábrán látható több lépésből állt. Az első lépés a szálképzés során egy irányba rendeződő szén nanocső (CNT) köteget tartalmazó vezetőképes poliakrilnitril (PAN) szálak szövédékének előállítása volt, ezt folyamatos kemencében végzett kontrollált szenesítés követte. A szálak – orientálás után – égésgátló epoxigyanta (EP) rétegbe lettek beágyazva, létrehozva a kívánt villámvédő bevonatot. A 4. ábrán látható a C=N csoportok képződése a nitril csoportok helyett a hőkezelés során. További részletek az eljárás publikálható részét tartalmazó közleményben található¹⁴.



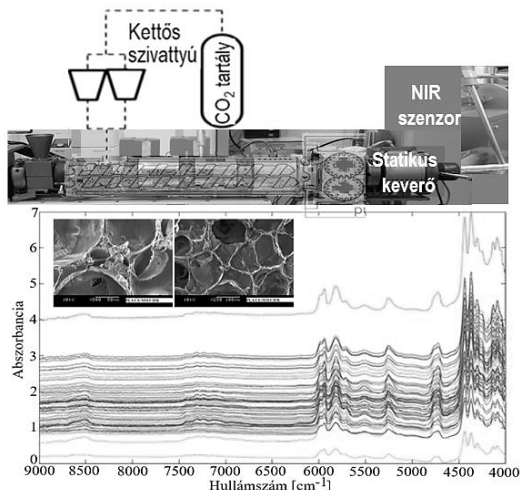
3. Ábra. Repülőgép villámvédelmére szolgáló vezetőképes, epoxigyanta réteg kialakításának lépései



4. Ábra. Poliakrilnitril szálak átalakulásának IR spektruma a hőmérséklet függvényében

2.2. Élelmiszerbiztonság

Az élelmiszerbiztonság része a csomagolás biztonsága. A legfőbb cél a becsomagolt élelmiszerek biokémiai és mechanikai védelme. Ezek fokozására szolgáló funkcionális polimer rendszereket több projekt keretében is fejlesztettük, amelyek közül most a poliészterek szuperkritikus széndioxiddal megvalósított habosításával kapcsolatos eredményeket említjük^{15,16}. A polimer habok előállítását az 5. ábrán látható berendezéssel valósítottuk meg. A CO₂ adagolás egyenletességének fokozására kettős szivattyút alkalmazunk, az egyenletes tömegáram, valamint a gázeloszlás diszperzitásának javítására pedig ömledékszivattyúval és statikus keverővel szereltük fel a folyamatos gyártást biztosító ikercsigás extrudert. A kémiai és fizikai összetétel mellett a gyártás legkritikusabb minőségi jellemzője a cellasűrűség. Ezek határozzák meg a funkcionális céltulajdonságokat, de ezek szimultán, a gyártással egy idejű, in-line vizsgálatára korábban nem volt lehetőség. Megállapítottuk, hogy korreláció áll fenn a termék NIR spektruma, összetétele és cellasűrűsége között, így in-line NIR szenzor alkalmazásával, a spektrális információkra támaszkodva, modell alapú szabályozással sikerült megvalósítani az egyenletes, biztonságos habgyártást.



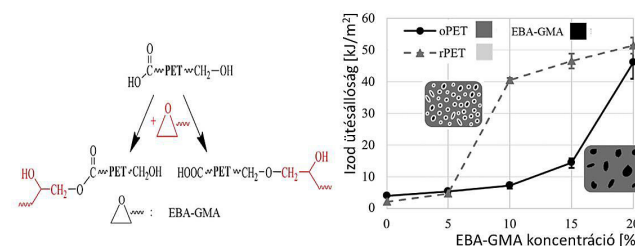
5. Ábra. Polimer hab biztonságos, egyenletes gyártását biztosító berendezés és az in-line minőségbiztosításra szolgáló NIR szenzorból származó spektrumsorozat

2.3. Környezetbiztonság

A műanyag csomagolóanyagokat a természetes környezet egyik fő ellenségének tekinti a közvélemény, mivel a korábbi fejlesztések a környezetbiztonsági szempontokra nem fordítottak kellő figyelmet. A legfontosabb cél ezért a hulladékmentes, körforgásos gazdaság megvalósítása, mégpedig az újrahasznosítás és a biológiai lebontás lehetőségeinek feltárásával és kihasználásával.

A műanyagpalack-hulladékok újrafeldolgozási hányadának növelését a silány, nagymértékben degradálódott polietilén-tereftalát (rPET) akadályozza. Felismertük, hogy a 6. ábrán látható kompatibilizálási reakció eredményeként ez az értéktelen hulladék hasznos adalékká válhat, ha ütésálló

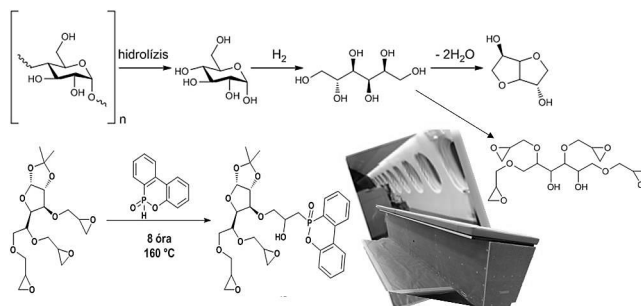
műszaki műanyagot állítunk elő belőle. Az ábrán látható, hogy az rPET többszörösére növeli az anyag ütőszilárdságát etilén-butil-akrilát-glicidil-metakrilát terpolimer (EBA-GMA) jelenlétében az eredeti molekulatömegű oPET-hez viszonyítva. Következésképpen, 50%-kal kevesebb reaktív szivósító adalék (10% EBA-GMA) elegendő hasonló ütőszilárdság eléréséhez a hulladék rPET használatával, mint oPET-tel. A jelentősen megnövekedett ütésállóság a reaktív, rövid láncú rPET makromolekulák jelenlétében létrejövő ún. „Toughening Enhancer Interphase (TEI)” kedvező hatásának tulajdonítható.



6. Ábra. A kompatibilizálási reakció és az ütésállóságnövekedés rPET jelenlétében kialakuló közvetítő határréteg hatására¹⁷

A felismerésből született találmányi bejelentésből kitűnik, hogy az eljárásból adódó széleskörű hasznosítási lehetőségek jelentősen hozzájárulhatnak a környezetbiztonsági célok realizálásához¹⁸.

Az újrafeldolgozás a hőre keményedő funkcionális polimer rendszerek esetében nem megoldható, ezért egy EU-projekt¹⁹ keretében bio-epoxi kompozitot fejlesztettünk ki repüléstechnikai célokra, együttműködve a Dassault Aviation repülőgépgyártóval. A megújuló nyersanyagforrásból származó glükóz 7. ábrán látható átalakításával nyert epoxigyanta monomerek (pl. triepoxipropil-izopropilidén glükofuranozid) térhálósításával olyan epoxigyanta kompozitokat sikerült előállítani, amelyek a szigorú repüléstechnikai előírásoknak minden tekintetben megfelelnek.



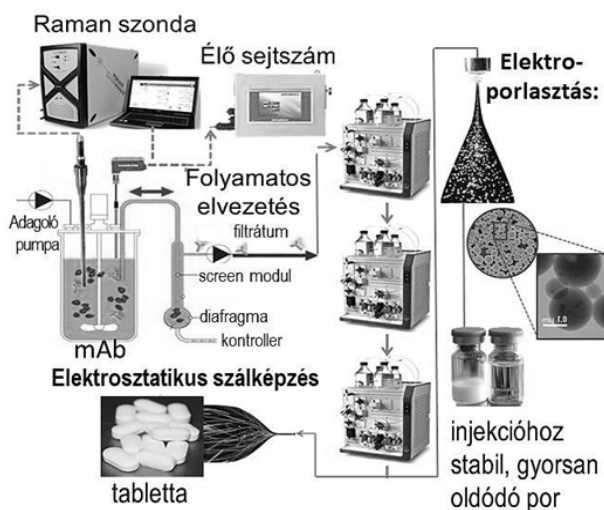
7. Ábra. Megújuló nyersanyagból (keményítő, cellulóz) szintetizált epoxi-gyanta monomerek és a felhasználásukkal előállított égésgátolt belső kompozit elemek repülőgépekhez²⁰

Az epoxigyantákra korábban kidolgozott öngyógyító jelleg²¹ ezekre az anyagokra még nem sikerült adaptálni. Az eljárás költségcsökkentésére szolgáló enzimatis reakciólépés jelenleg is fejlesztés alatt van annak érdekében, hogy a felhasználás ne csak csúcstechnológiai területre korlátozódjon.

2.4. Egészségbiztonság

Az egészségben töltött életszakasz meghosszabbításához nagy szükség van érzékeny, nagy flexibilitású bioszenzorokra, az azokból származó adatok elemzésére, valamint olyan modelleszközök kifejlesztésére, amelyek előre jelzik bioaktív molekulák oldódását és felszívódását az emésztőrendszer viszonyai között. Ezek az igényelt funkciók iniciálták egyrészt piezoelektromos érzékelő képességű hajlítható, csavarható és nyújtható PLA hab kifejlesztését és hatékony extrúziós technológiájának kidolgozását – amelynek részleteit egy találmányi bejelentésünk²² tartalmazza – másrészt méretkizárásos polimer membrán alkalmazását formulációs adalékok biotranszportra gyakorolt hatásának modellezésére, előrejelzésére²³.

A szakterület aktuális céljaihoz kapcsolódóan kifejlesztett további polimer struktúrák közül érdemes még megemlíteni a rossz vízoldhatóságú hatóanyagok biohasznosulásának javítására szolgáló nagy fajlagos felületű funkcionális amorf-szilárd polimer diszperziókat²⁵, az új receptúrájú, nedvességzáró (TiO₂-mentes) tablettabevonó polimerfilmeket²⁶, a sejtenyészésre alkalmazható polimer vázstruktúrákat (bioadhéziót növelő felületmódosítással)²⁷, valamint a biohatóanyagok kíméletes stabilitásnövelésére szolgáló polimer gyógyszerhordozó-rendszereket²⁸. Utóbbi esetben a monoklonális antitestek (mAb), mint makromolekuláris hatóanyagok kontrollált perfúziós (folyamatos) gyártásától a bio-nanogyógyszerek készítménytechnológiáig, a 8. ábrán látható minden fázisra vonatkozóan publikáltunk új, biztonságos megoldásokat^{29,30}.



8. Ábra. Monoklonális antitest perfúziós (folyamatos) gyártása és kíméletes feldolgozása gyógyszerkészítménnyé funkcionális segédanyaggal

A monoklonális antitestekre kidolgozott eljárás továbbfejlesztése más biológiai készítmények előállítására, mint pl. a vakcinálás és a sejtes terápiák biztonságának megnövelésére jelenleg is folyamatban van.

2.5. Technológiai biztonság

Az alkalmazási célokhoz precíziósan illeszkedő funkcionális polimer rendszerek nem állíthatók elő biztonságosan (sejtmentesen) a hagyományos technológiák alkalmazásával. Az igények egyre inkább személyre szabottak, így az új, funkcionális technológiáknak a változó igényekhez is flexibilisen alkalmazkodniuk kell. Mindez a technológiai egységek működési paramétereire korlátozott (hagyományos) szabályozás helyett, a teljes gyártási láncra kiterjedő minőség alapú technológiai tervezés, azaz a „quality by design” (QbD) és a gyártással azonos időben (real time) megvalósított termékminőségi információ alapuló beavatkozás, azaz a „process analytical technology” (PAT) bevezetésével válik lehetővé. Az Ipar 4.0 koncepció autonóm működésű egységek kommunikációját, integrált szabályozását (pl. modell alapú digitális ikerpár hasznosításával), decentralizált döntéshozatalt és a valós, valamint virtuális („soft”) szenzorokból származó hatalmas adathalmazon (big data) alapuló folyamatos optimalizálást is célul tűzi ki, a megbízható és hatékony gyártás érdekében. Ezekhez a célokhoz kapcsolódó számos funkcionális technológiai megoldást elsőként dolgoztunk ki, pl. a kristályosítás Raman-spektrum alapú nyomon követését és szabályozását³¹, valamint a biogyógyászat sokkomponensű tápközegének Raman és NIR spektrumokra épített modell alapú koncentrációs szabályozását^{32,33}. Az új technológiai elveknek – a hagyományos szakaszos gyártástechnológia helyett – a folyamatos eljárások integrálása felel meg a legjobban. Ennek víziója látható a 9. ábrán.



9. Ábra. Folyamatos (flow) gyógyszeripari eljárások összekapcsolása „end-to-end” integrált „smart” gyártástechnológiává³⁹

A „real time” információkon alapuló okos (smart) döntések „smart” gyártást tesznek lehetővé, amelyek előnyeire nem csak következtettünk, hanem bizonyítottuk is az acetil-szalicilsav „end-to-end” folyamatos technológiájának kidolgozásával³⁴. Ennek része lehet a folyamatos porkeverési technológia, melynek digitális ikerpárját („digital twin”) kidolgozva optimalizálni tudtuk a feldolgozott anyagok tartózkodási időeloszlását („residence time distribution”, RTD)³⁵. Mesterséges intelligencia (MI) alkalmazásával megbízható és „humán-centrikus”, gépi látáson alapuló részecskeanalízist³⁶, valamint a folyamatparamétereiből generált „soft” szenzort kifejlesztve járultunk hozzá a gyógyszerek „real-time” minősítését (RTRT) és gyors piac-

ra jutását lehetővé tevő technológiák megszületéséhez³⁷. A gyártási adathalmaz (big data) értelmezése MI (pl. „interpretable artificial neural networks”) segítségével elősegíti a (QbD) folyamattervezést és optimalizálást³⁸.

A folyamatos technológiával kombinált QbD, PAT, Ipar 4.0 és MI felsorolt elemei, kiegészítve a technológiai egységek közötti 5G alapú kommunikáció alkalmazásával, lehetővé teszik a személyre szabott funkcionális polimer rendszerek gyártását a tömegtermelés előnyeinek megtartása mellett.

3. Megoldandó feladatok és konklúzió

Bár a funkcionális polimer rendszerek fejlődése végigkísérte az evolúciót, majd az ember alkotta technológiák és az informatika egyre rohamosabb fejlődésével együttesen napjainkra a jövőnk alakulásának meghatározó tényezővé vált, számos kihívás továbbra is fennáll ezen a területen. Ezt a következő néhány példán keresztül is érezkelni lehet:

1.) A multifunkcionális polimer rendszerek területén előrelépésre van szükség a jelérzékelésre és hasznosításra képes nagyrugalmasságú anyagok – pl. „smart” égésgátolt bioelasztomerek – területén, valamint fontos lenne a színváltoztató és az alakemlékező képességek integrálása oly módon, hogy külső jel hatására a szín és az alak szinergetikusan megváltozhasson.

2.) Az öngyógyító tulajdonság jelenleg elsősorban mozgékony makromolekulákkal valósítható meg, míg a jó mechanikai tulajdonságú polimerek dinamikus képességei általában gyengék. Utóbbiakban dinamikus kovalens kötések beépítésével (pl. vitrimerek szintézisével) kell kialakítani a rezponzivitást a külső ingerekre, pl. fény, vagy tűzhatásra.

3.) A lítium-ion akkumulátorok elektródjaként és a vezeték nélküli kommunikációs iparban is használt vezetőképes polimer rendszerek esetében ultraalacsony dielektromos állandójú funkcionális polimer rendszereket kell megtervezni és előállítani, úgy hogy más tulajdonságaik ne romoljanak.

4.) A rugalmas, hajlítható, csavarható és nyújtható szenzorok, energiátároló eszközök gyártása még kezdeti szakaszban van, ezért szükséges olyan termelékeny stratégiák kidolgozása az ilyen eszközök gyártására, mint pl. a piezoelektromos hab már említett extrúziója.

5.) A polimer membránok élettartamát csökkentő, eltömődést okozó felületi szennyeződések, valamint vízzel érintkező felületek nem kívánatos bioszennyeződésének (biofouling) csökkentésére hatékony és hosszú élettartamú lerakódásgátló polimer rétegek kifejlesztése kívánatos.

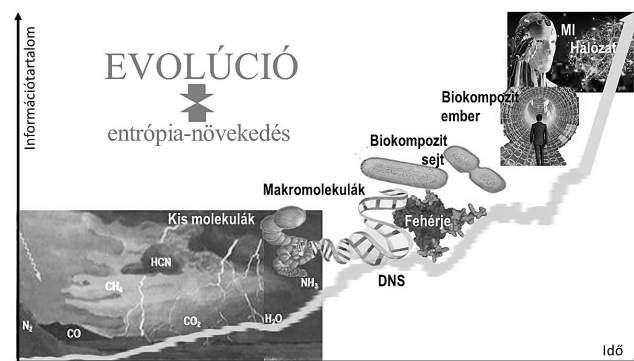
6.) Az egészségbiztonság területén foglalkozni kell a stabilitáselőrejelzés anyagtudományi és statisztikai módszereinek kidolgozásával, a szabályozott gyógyszerbejuttatást elősegítő és a biológiai akadályok leküzdéséhez hozzájáruló nanostrukturált gyógyszersegédanyagok kifejlesztésével,

valamint biointegrált (tenyésztett szövetekkel társított) polimer rendszerek célzott (pl. robotikai) alkalmazásával.

7.) A funkcionális technológiák fejlesztésének következő jelentős lépcsőfoka az ipar 5.0 elvek bevezetése lesz, amely építve az autonóm, precíziós, decentralizált gyártástechnológia eredményeire, kombinálja azokat az emberi képzelőerő és kezűgyesség előnyeivel, kiaknázva az agyban rejlő potenciált. Mesterséges intelligencia határozza meg – pszichológiai elemzések alapján – a személyre szabott igényeket, s azonosítja azokat a gazdasági/technológiai mintázatokat és trendeket, amelyek megalapozhatják a döntéshozatalt. Egyszerre mindent figyelembe véve avatkozik be és az irányított kíváncsiságot hasznosító innovációösztönzéssel optimálisan adaptálódik a változásokhoz. Ennek során a hatékonyságnövelés mellett, kiemelt figyelmet kell fordítani a biztonságos, körforgásos, emberközpontú technológiák fejlesztésére, és egyben az ipar 5.0 vonatkozásában felmerülő szabványosítási és „benchmarking” problémákat is meg kell oldani.

A funkcionális polimerek és technológiák tehát kritikus szerepet játszanak a társadalom fejlődésében a jövőben is. Más területekkel együttműködve járulnak hozzá azoknak a hatalmas kihívásoknak a megoldásához, amelyekkel emberi fajként és földi bioszféraként szembesülünk.

Ezek a kihívások azért is tűnhetnek nyomasztónak, mert a gyorsuló változással nehéz lépést tartani. Az evolúció kezdete óta az anyagi világunk információtartalma növekszik, mégpedig az 10. ábrán illusztrált módon, exponenciálisan. „Az evolúció gyorsul” olvashatjuk a Science folyóiratban⁴⁰.



10. Ábra. Az anyag információtartalmának a növekedését illusztráló jellegző görbe

Kis molekuláknál információgazdagabbak a polimerek – különösen a DNS és fehérje makromolekulák – de szinte összemérhetetlenül több információ van egyetlen „biokompozit-sejtben”. Ezekhez képest hogyan is tudnánk kifejezni a „biokompozit-ember” információtartalmát? A digitalizáció útján járó „ember-anyag” ugrásszerűen növekvő információtartalma jelenleg az informatikai hálózatok és a MI szintjét érte el. Ez a trend – mint egy vektor – „az információ szélsőértéke” (vagy más szóval az „abszolút információ”) irányába mutat. A változás nem egyenletes, hanem a válságokat követő evolúciós ugrások jellemzik. Ez remény-

re ad okot, hogy súlyos válságok sem akadályozhatják meg egyfajta „bioszféra-homeosztázis” megszületését. Az evolúció nem áll meg...

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki a FirePharma kutatócsoport jelenlegi és korábbi tagjainak, valamint hazai és külföldi együttműködő partnereinek, azaz mindazoknak, akik a felsorolt publikációkban szerzőként szerepelnek, valamint a háttérben önzetlenül tevékenykedő, meg nem nevezett, segítőknek. A munka jelentős része az RRF-2.3.1-21-2022-00015 számú projekt keretében az Európai Unió támogatásával valósult meg, s köszönet illeti az NKFIH-t a 2019–1.3.1- KK-2019–000 04, GINOP_PLUSZ-2.1.1-21-2022-00041 és OTKA K 143039 számú projektek keretében nyújtott támogatásért. Az ipari partnereket (akik felsorolására itt nincs lehetőség) illeti a köszönhet azért, hogy munkánk gyakorlati irányt szabnak.

Hivatkozások

1. Aprea, R., Bonaccorsi, A., dell'Orletta, F. Fantoni G. *Eur J Futures Res* **2016** 4, 13, 1-15.
<https://doi.org/10.1007/s40309-016-0093-1>
2. Davies, P. Life force, *New Scientist* **1999** 163(2204), 27–30.
3. Cellophane, *Encyclopedia Britannica*, Encyclopædia Britannica, Inc: Edinburgh, **2010**.
4. Al-Najati, I., A. H., Chan K. W., Pu S., *IJPEDS* **2022** 13(1), <https://doi.org/10.11591/ijpeds.v13.i1>
5. McMahon, T.T., Zadnik, K. *Cornea*. **2000** 19(5):730-40.
<https://doi.org/10.1097/00003226-200009000-00018>
6. Salawi, A. *Polymers* **2022**, 14, 3318.
<https://doi.org/10.3390/polym14163318>
7. Wang, K., Amin K., An Z., et al. *Mater. Chem. Front.*, **2020** 4, 1803-1915.
8. Directive 2000/53/EC on end of life vehicles Guidance Document, European Commission, **2005**.
9. Marosi, G., Bertalan, G., Rusznák, I., Anna, P., *Coll. Surf.* **1989** 23(3), 185–198.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80334-8](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80334-8)
10. Marosi, G., Anna, P., Csontos, I., Márton, A., Bertalan, G. *Macromolecular Symposia* **2001** 176, 189–198. Wiley Online Library.
[https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200112\)176:1<189::AID-MASY189>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200112)176:1<189::AID-MASY189>3.0.CO;2-Z)
11. Marosi, G., Márton, A., Csontos, I., Matkó, S., Szép, A., Anna, P., Bertalan, G., Kiss É. In: *From Colloids to Nanotechnology. Progress in Colloid and Polymer Science*, Zrinyi, M., Hörvölgyi, Z. Eds.: Springer, Berlin, Heidelberg. **2004** 125. 189–193.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-45119-8_32
12. Marosi, G., Anna, P., Marton, A., Bertalan, G., Bota, A., Toth, A., Mohai M. Racz, I. *Polym. Adv. Techn.*, **2002** 13(10-12), 1103–1111.
<https://doi.org/10.1002/pat.284>
13. Bocz, K., Simon, D., Bárány, T., Marosi, G. *Polymers*, **2016** 8(8) 289.
<https://doi.org/10.3390/polym8080289>
14. Molnár, K., Szabó, G., Szolnoki, B., Marosi, G., Vas, L. M., Toldy, A. *Polym. Adv. Techn.*, **2014** 25(9), 981–988.
<https://doi.org/10.1002/pat.3339>
15. Vadas, D., Igricz, T., Sarazin, J., Bourbigot, S., Marosi, G., Bordácsné Bocz, K. *Polym. Deg. Stab.*, **2018** 153. 100-108.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.021>
16. Bocz, K., Ronkay, F., Molnár B., Vadas, D., Gyürkés, M., Gere D., Marosi, G., Czigany, T. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **2021** 4, (3), 178-186.
<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.03.002>
17. Bocz, K., Ronkay, F., Decsov, K., Molnár, B., Marosi, G. *Polym. Deg. Stab.*, **2021** 185, 1-11. 109505,
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109505>
18. Patent filed Hungary P2000393 **2020**
19. Innovative natural resins for airplane applications (Clean Sky) EU7 project, No: 298090
20. Toldy, A., Niedermann, P., Rapi, Z. Szolnoki, B. *Polym. Deg. Stab.* **2017** 62-68.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.024>
21. Kling, S., Czigány, T. *Comp. Sci. Techn.*, **2014** 99, 82-88
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.05.020>
22. Patent filed Hungary P2000412 **2020**
23. Borbás, E., Tözsér, P., Tsinman, K., Tsinman, O., Takács-Novák, K., Völgyi, G., Sinkó, B., Nagy, ZK. *Mol Pharm.* **2018** 15(8), 3308-3317.
<https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.8b00343>
24. Nagy, ZK., Balogh, A., Drávavölgyi, G., Ferguson, J., Pataki, H., Vajna, B., Marosi, G. *J. Pharm. Sci.*, **2013** 102, (2), 508-517,
<https://doi.org/10.1002/jps.23374>
25. Szabó, E., Záhonyi, P., Brecka, D., Galata, D. L., Mészáros, L., Madarász, L., Csorba, K., Vass, P., Hirsch, E., Szafraniec-Szczęsny, J., Csontos, I., Farkas, A., Van denMooter, G., Nagy, ZK., Marosi, G. *Mol. Pharm.* **2021** 18, 1, 317–327
<https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.0c00965>
26. Csontos, I., Rónaszegi, K., Szabó, A., Keszei, S., Anna, P., Fekete, P., Marosi, Gy. Nagy, T. *Polym. Adv. Techn.*, **2006** 17(11-12), 884–888.
<https://doi.org/10.1002/pat.773>
27. Hirsch, E., Nacs, M., Ender, F., Mohai, M., Nagy, ZK., Marosi, G. *Period. Polytechn. Chem. Eng.*, **2018** 62(4), pp. 510–518.,
<https://doi.org/10.3311/PPch.12854>
28. Hirsch, E., Pantea, E., Vass, P., Domján, J., Molnár, M., Suhajda, A., Andersen, S. K., Vigh, T., Verreck, G., Marosi, G., Nagy, ZK. *Food and Bioproducts Processing*, **2021** 128, 84-94,
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.04.016>
29. Vass, P., Démuth, B., Hirsch, E., Nagy, B., Andersen, S. K., Vigh, T., Verreck, G., Csontos, I., Nagy, ZK., Marosi, G. *J. Control. Release*, **2019** 296, 162-17.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.01.023>
30. Domján, J., Pantea, E., Gyürkés, M., Madarász, L., Kozák, D., Farkas, A., Horváth, B., Benkő, Z., Nagy, ZK Marosi, G., Hirsch, E. *Biotechn. J.* **2022** 17, 5 2100395.
<https://doi.org/10.1002/biot.202100395>
31. Pataki, H., Csontos, I., Nagy, ZK., Vajna, B., Molnar, M., Katona, L., Marosi, G. *Org. Process Res. Dev.* **2013** 17, (3), 493–499.
<https://doi.org/10.1021/op300062t>
32. Kozma, B., Hirsch, E., Gergely, S., Párta, L., Pataki, H., Salgó, A. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2017** 145, 346-355.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.06.070>
33. Domján, J., Fricška, A., Madarász, L., Gyürkés, M., Köte, Á., Farkas, A., Vass, P., Fehér, Cs., Horváth, B., Könczöl, K., Pataki, H., Nagy, ZK., Marosi G., Hirsch, E. *Biotechn. Prog.* **2020** 36, (11) e3052
<https://doi.org/10.1002/btpr.3052>

34. Balogh, A., Domokos, A., Farkas, B., Farkas, A., Rapi, Z., Kiss, D., Nyíri, Z., Eke, Z., Szarka, G., Örkényi, R., Mátravölgyi, B., Faigl, F., Marosi, G., Nagy, ZK. *Chem. Eng. J.*, **2018** 350, 290-299.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.188>
35. Beke, Á. K., Gyürkés, M., Nagy, ZK., Marosi, G., Farkas, A. *Eu. J. Pharm. Biopharm.*, **2021** 169, 64-77.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2021.09.006>
36. Madarász, L., Köte, Á., Hambalkó, B., Csorba, K., Kovács, V., Lengyel, L., Marosi, G., Farkas, A., Nagy, ZK., Domokos, A. *Int. J. Pharm.*, **2022** 612, 121280.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.121280>
37. Gyürkés, M., Madarász, L., Záhonyi, P., Köte, Á., Nagy, B., Pataki, H., Nagy, ZK., Domokos, A., Farkas, A. *Int. J. Pharm.*, **2022** 624, 121950.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121950>
38. Nagy, B., Szabados-Nacsa, Á., Fülöp, G., Turák Nagyné, A., Galata, D. L., Farkas, A., Mészáros, L. A., Nagy, NK., Marosi, G. *Int. J. Pharm.*, **2023** 633, 122620.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.122620>
39. Marosi, G., Hirsch, E., Bocz, K., Toldy, A., Szolnoki, B., Bodzay, B., Csontos, I., Farkas, A., Balogh, A., Démuth, B., Nagy, ZK., Pataki, H. *Period. Polytechn. Chem. Eng.*, **2018** 62 (4), 457-466.
<https://doi.org/10.3311/PPch.12870>
40. Bonnet T. et al. *Science* **2022** 376, 6596 1012-1016.
<https://doi.org/10.1126/science.abk0853>

Functional polymer systems, technologies – evolution

Biocomposites created by living organisms are the functional polymer systems **of the nature**, e.g. fibrous and layered structures serving the safety of these organisms. With the progress of evolution, they have become more and more intelligently regulated material systems carrying more and more information.

The **safety** (Figure 1) of the man-made world can be maintained by the adaptive interaction of the following terms: materials – environment – information – technology. A functional polymer system adapts to a user's or environmental needs and serves safety. Functionalization – and thus the safety increased by functional materials – has naturally a cost, which is repaid in the optimally fulfilled function of an economical functional polymer system. **Multifunctional systems** have several functions combining e.g. fire-protecting, strength-enhancing, heat-insulating, energy-storing, medicine-carrying, or stability-enhancing capabilities synergistically. New functions are created by implementing **functional technologies**. It is important that the principles of Industry 4.0 are realized entirely in current functional technologies. The fully integrated, controlled, constantly improving technologies can thus ensure a high level of efficiency and reliability.

A few selected examples of our own research topics are presented here showing their application possibilities, while in other cases only the cited publications are referred.

In the field of **transportation-safety**, the traditionally important mechanical safety is accompanied with fire safety since the spreading of electric cars. In order to achieve these goals, the favorable stiffness-toughness ratio of composites (suitable for the production of bumpers and dashboards) is achieved by creating a multifunctional (chemical and physical compatibilizing) interfacial layer⁹ (shown in Figure 2), as well as by (unsaturated) reactive surfactants (used for the first time in reinforced polymer systems)^{10,11}, while the combustion inhibition was solved with a thermo-adaptive additive system¹². In the case of radar-absorbing aircraft, our task was to develop a conductive, flame-retardant, metal-free coating. The formation of a functional polymer surface layer, corresponding to these goals, consisted of the steps shown in Figure 3. The first step (during fiber formation) was the production of a web of conductive polyacrylonitrile (PAN) fibers containing bundles of longitudinally arranged carbon nanotubes (CNT). It was followed by controlled carbonization in a continuous oven. The fibers – after orientation – were embedded in a

flame-retardant epoxy resin (EP) layer, creating the desired lightning protection coating¹⁴.

For **food-safety** purposes packaging polymer foams were produced with the equipment shown in Figure 5. We found that there is a correlation between the NIR spectrum, composition and cell density of the product, so by using an in-line NIR sensor, it was possible to achieve uniform, safe foam production through model-based control utilizing the spectral information^{15,16}.

Regarding the **environmental safety**, we realized that the largely degraded polyethylene terephthalate (rPET) fraction of plastic bottle waste increases the impact strength of the material in the presence of ethylene-butyl-acrylate-glycidyl-methacrylate terpolymer (EBA-GMA) much better than the oPET with original molecular weight. The significantly increased impact resistance, shown in Figure 6, is the consequence of the presence of reactive, short-chain rPET macromolecules. These can induce the formation of beneficial “Toughening Enhancer Interphase (TEI)” around the EBA-GMA particles¹⁷.

For aeronautical purposes we developed a bio-epoxy composite in cooperation with the aircraft manufacturer Dassault Aviation. By cross-linking the epoxy resin monomers, obtained by the conversion of glucose from a renewable raw material source (see in Figure 7), it was possible to produce epoxy resin composites that meet the strict aviation regulations in all respects.

For ensuring **health-safety** new poorly soluble drugs and biodrugs are more and more important. Polymer structures, developed in connection with the current goals of the field, are the functional amorphous-solid polymer dispersions with a large specific surface area for improving the bioavailability of poorly water-soluble active pharmaceutical ingredients²⁵, tablet-coating polymer films were formulated in a moisture-proof (TiO₂-free) form²⁶, polymer scaffolds applicable (with surface modification that increases bioadhesion) for cell culture proliferation²⁷ and polymer drug carrier systems for increasing the stability of bioactive substances gently²⁸. The controlled manufacturing technology, including perfusion (continuous) production of monoclonal antibodies (mAb) (being macromolecular active substances) and formulation of bio-nanomedicines, is shown in Figure 8. For each phases of this process new, safe solutions have been published^{29,30}. Further applications for the production of other biological products rations, such as safe vaccines and cell-therapies, are currently under development.

The realization of **technological safety** is necessary for the waste-free production of functional polymer systems that precisely match the application goals and are increasingly personalized. We were the first to develop the Raman spectrum-based monitoring and control of crystallization technology³¹, as well as the model-based concentration control (based on Raman and NIR spectra) of multi-component media for biopharmaceutical production^{32,33}.

The **integration of continuous processes** best suits the new technological principles (instead of the traditional batch pharmaceutical technology). A vision of this approach can be seen in Figure 9. We demonstrated the advantages of this continuous technology by developing the “end-to-end” flow production of acetylsalicylic acid³⁴. By using artificial intelligence (AI), we have developed a reliable and “human-centered” particle analyzer, based on machine vision³⁶, as well as a “soft” sensor, generated from process

parameters. This way we contributed to the establishment of technologies enabling the real-time release testing (RTRT) and thus to the rapid market access of medicines³⁷.

Functional polymers and technologies will continue to play a critical role in the development of society. The information content of the materials increases faster and faster with the progress of evolution, as illustrated in Figure 10. Polymers – especially DNA and protein macromolecules – are rich in information much more than the small molecules. There is almost incomparably more information in a single “biocomposite cell”. However, compared to these, how could we express the information content of a “biocomposite” man? The exponentially increasing information content of “human-material” reached currently – through digitalization – the level of IT-networks and AI. This trend – like a vector – is directed to the “extreme value of information” (or “absolute information”). Evolution does not stop...

Kutatások a kvantumkémia negyedik korszakában*

CSÁSZÁR Attila Géza^{a,b,**}

^aELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

^bMTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport, 1518 Budapest, Pf. 32

1. Előszó

A fizika esetében már hosszabb ideje elfogadott, hogy a kutatások mintegy fele kísérleti, míg a másik fele elméleti irányultságú. Ugyanakkor a kémia – a centrális természettudomány – még a XXI. században is megmaradt alapvetően kísérletinek, így ebben a tekintetben is eltér a fizikától. Mindazonáltal a XX. század második felétől kezdődően mindinkább elmondható, hogy az elméleti kémikusok egyre hasznosabb kutatási eszközöket szolgáltatnak a kísérleti szakemberek számára is és így az elméleti kémia legjobb és legegyszerűbb technikáinak alkalmazása kezd elterjedni. Különösen igaz ez a bevezető szintű elektronszerkezet-számításokra. Ide sorolandók például a sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT, *density functional theory*)¹ rendelkezésre álló módszerei. Manapság már kiterjedten alkalmaznak elméleti kémiai – akár kvantumkémiai – módszereket az anyagtudományban, a kémiai szintézisek tervezésében, a gyógyszerhatóanyagok és az új katalizátorok kialakításában és fejlesztésében, hogy csak néhány példát említsünk.

Természetesen nem csak a fizika, de a kémia elmélete is hosszú múltra tekinthet vissza. Az alkímia korszakát talán ki is lehetne hagyni a múltba történő visszatekintéskor, ugyanakkor az is igaz, hogy érdemes visszamenni akár a görögökig az anyag fogalmának fejlődése és az anyag szerkezetének geometriai elmélete vonatkozásában). A kémia középkorában az alkímia szilárdnak vélt elméleti alapvetésekre támaszkodott és alkímista volt Isaac Newton is (viszont az emberiség nem alkímista kutatásaiért lehet rá méltán büszke). De itt érdemes megemlíteni a kémia első konzisztensnek tekinthető elméletét, a flogiszton elméletet is, mint egy olyan teóriát, mely megfelelő keretet biztosított a korabeli kémia fejlődéséhez, ugyanakkor alapjában hamis. A XIX. században a kémia is óriási fejlődésen ment keresztül, majd a XX. századtól kezdődően a kémia fejlődését alapvetően a kvantummechanika felfedezése biztosította paradigmaváltás határozta meg és az alapokban nem látszik változás a XXI. században sem. A saját elméleti kémiai kutatásaim döntő része is a kvantummechanikán, illetve annak kémiai alkalmazásán, a kvantumkémian alapul.

A kémikusok – és ezen belül az elméleti kémiával foglalkozó kutatók döntő része – kvantumkémia alatt az elektronszerkezet-számító módszereket értik. Ki kell nyitni egy kvantumkémiaiáról szóló tankönyvet és jól látható, hogy szinte az összes fejezet megmarad az elektronok mozgásának tanulmányozásánál. Talán mert én magam a magok mozgásával kezdtem el már pályám legelején foglalkozni, ezt a szűkített értelmezést szerettem volna kiterjeszteni a magmozgásokra is. Számomra a kvantumkémia a kvantummechanika jól meghatározott közelítések mentén történő alkalmazása kémiai rendszerekre. A kémikust érdeklő anyagi rendszerek pedig mind magokat, mind elektronokat tartalmaznak. Bár a Born–Oppenheimer közelítés² keretén belül a magok és elektronok mozgását szét tudjuk választani, azért a magok mozgásának „kvantumos” kezelése is része kell legyen a kvantumkémianak. Egész munkásságom során törekedtem a magmozgások pontos, kvantumkémiai alapon történő számítására. Talán itt érdemes megemlíteni, hogy egy általam vezetett COST (*Cooperation in Science and Technology*) projekt neve MOLIM – Molecules in Motion (ld. <http://www.cost-molim.eu/>) volt és ez a 2015 és 2019 közötti együttműködés nagyszámú EU-s kutatócsoport munkáját hangolta össze a magmozgások vizsgálata területén.

Az utóbbi közel 100 év során az elméleti kémia elképesztő mértékű fejlődésen ment keresztül. Különösen igaz ez a kvantumkémia korszakairól, lásd Richards és Schaefer nagy hatású előadásait és közleményeit.³⁻⁵ Ők három korszakra osztották a számítógépes kvantumkémia fejlődését. A rendkívül fontos kvalitatív eredményeket hozó első korszakot követően az elektronmozgásra vonatkozó, időtől független Schrödinger-egyenlet megoldására egyre újabb és egyre pontosabb módszereket sikerült kidolgozni. Ezt a nagyon intenzív metodológiai fejlődést hozó korszakot nevezik a kvantumkémia második korszakának. Ahogy az elektronmozgás Schrödinger-egyenletének megoldását lehetővé tevő numerikus módszerek javultak, úgy az elektronszerkezet-számítások már legalább félkvantitatív eredményeket szolgáltatottak egyre több, kísérletileg is meghatározható mennyiségre. Tulajdonképpen már az 1970-es években³ – ezt követően pedig egyre inkább^{4,5} – a kvantumkémiai (pontosabban az elektronszerkezet) számítások eredmé-

* A közlemény Császár Attila Géza, az MTA levelező tagja által tartott akadémiai székfoglaló előadás szerkesztett változata.

** Tel.: +36 1 372 2929, e-mail: attila.csaszar@ttk.elte.hu

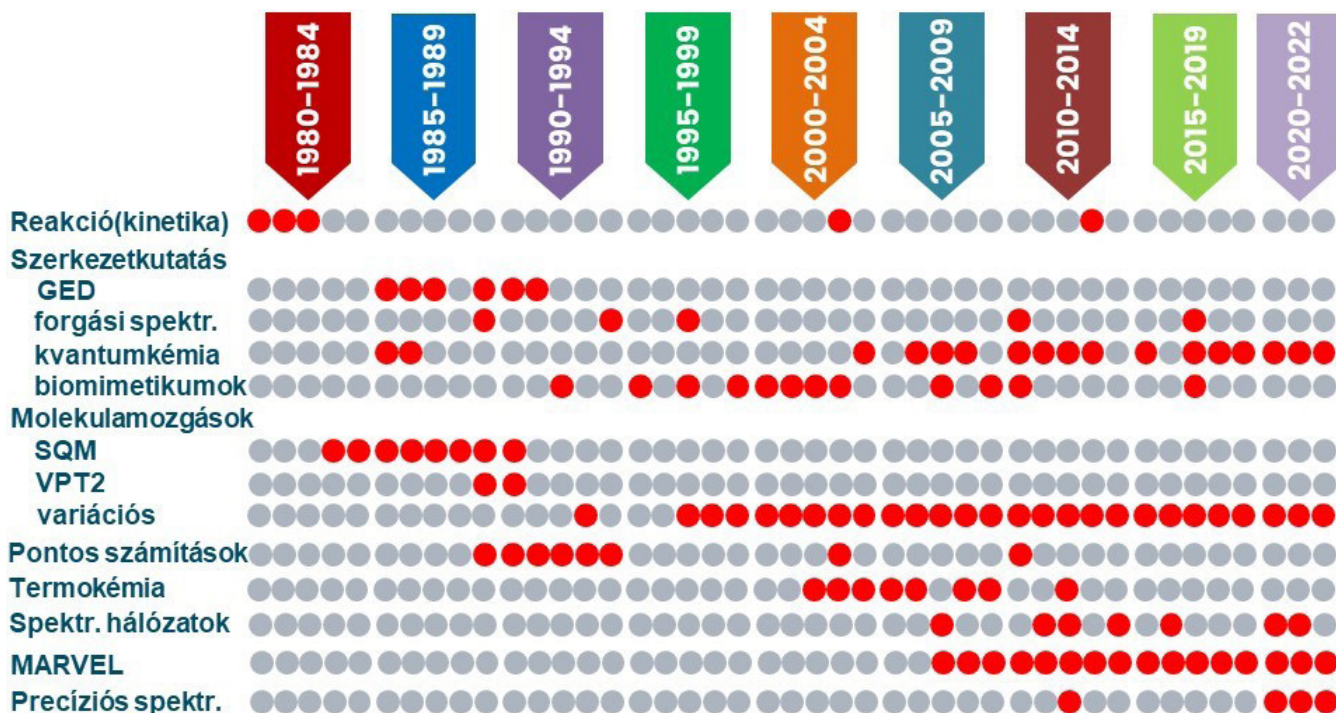
nyeinek pontossága már sok elektront és magot tartalmazó molekuláris rendszerek esetén is kezdte megengedni, hogy azokat érdemi módon összevessék nagy pontosságú (pl. spektroszkópiái) kísérleti eredményekkel. Ekkortól számíthatjuk a kvantumkémia harmadik korszakát. A kvantumkémia harmadik korszakában a legkifinomultabb hullámfüggvény alapú elektronszerkezet-számító módszerek numerikus eredményeinek pontossága lehetővé tette egyes kísérleti eredmények megkérdőjelezését, illetve új kísérletek tervezését, valamint azok végrehajtásának koordinálását.

A kvantumkémia negyedik korszakának – a fogalmat 2012-ben vezettem be⁶ – kiindulási évét éppen olyan nehéz definiálni, mint a harmadik korszakét. A kvantumkémia negyedik korszaka az eredeti elgondolás szerint ahhoz köthető, hogy már nem csak az azonos részecskékre vonatkozó elektronszerkezet-számítások váltak rendkívül pontosná, hanem a különböző részecskék kölcsönhatásán alapuló magmozgás számítások is. Természetesen a magmozgás számítások esetében is beszélhetünk egy kvalitatív és egy félkvantitatív korszakról. A kezdeti, „kvalitatív korszakban” a harmonikus oszcillátor (HO)⁷ közelítés vonatkozott az atommagok kollektív rezgéseire, míg a merev rotátor (RR, *rigid rotor*)⁸ közelítés az egész molekula forgására. A félkvantitatív korszak során az RRHO közelítés javí-

tása történt meg a perturbáció számítás (PT, *perturbation theory*) segítségével.⁹ A nagy pontosságú magmozgás számítások a kiválasztott rezgési-forgási Hamilton-operátor variációs alapú, numerikusan egzakt megoldásán alapulnak. A kvantumkémia negyedik korszakában tehát mind az elektron-, mind a magmozgásokra vonatkozó Schrödinger-egyenletek megoldása olyan pontosságot biztosít, hogy a számított eredmények kvantitatíve összevethetők a kísérleti megfelelőjükkel. Amennyiben pedig a kísérleti és a számított eredmények egymással nem egyeznek meg, úgy a kvantumkémia harmadik és negyedik korszakában már legitim módon vethető fel, hogy a probléma gyökere a kísérleti oldalon lehet. Napjainkra megvalósult, hogy a korrekt eredményt a helyes okból számíthatjuk ki.

2. Kutatási idővonal

A tudományos munkásságra visszatekintő, vegyész kollégák által tartott előadások meghallgatásakor tűnt fel, hogy rengetegen már „gyermekkorukban” a kísérleti kémia bűvkörében éltek. Szintetizáltak, analizáltak, néha még robbantottak is, ki-ki vérmérséklete szerint. Meg kell vallanom, hogy esetemben ez nem igaz. A matematika – a természettudomány feltűnően effektív nyelve¹⁰ – már az általános iskolában is lenyűgözött és művelését – a „focin” kívül – a lehető legérdekesebb emberi tevékenységnek tartottam.



1. ábra. Az utóbbi négy évtized általam végzett kutatásainak idővonalai hozzávetőleges tématerületenkénti felosztásban.

A piros szín azokat az éveket jelzi, amikor az adott tématerületen aktívan publikáltam.

GED = gázfázisú elektrondiffrakció, SQM = skálázott kvantummechanikai erőter módszer, VPT2 = másodrendű rezgési perturbáció számítás, MARVEL = *measured active rotational-vibrational energy levels* eljárás.

A kémia ellenben nem igazán tudott magával ragadni. Tanulmányi versenyeken is matematikából indultam. Aztán az általános iskola nyolcadik osztályában matematika tanárom, Vajda József ösztönzésére elindultam egy kémia versenyen is, sikerrel. Ekkor – és a későbbiekben is – a kémia elmélete és a kémiai számítások – majd számítások – sokkal jobban érdekelték, mint a kémia gyakorlata (bár ebben is volt részem). Azt hiszem, hogy már a legelején eldől, hogy én „kísérleti kémiával” nem szeretnék tartósan foglalkozni, számomra marad a matematikai alapokon nyugvó elméleti kémia (amiről persze eleinte nem igazán tudtam, hogy mi is az, de aztán számos ágát gyakorolhattam, mint az az 1. ábrán látható). A középiskolában is a legnagyobb hatással rám a matematika (és fizika) tanárom, Szabó Anna volt. Arra is emlékszem, hogy kémia tagozatosként a negyedik osztályban milyen lelkesedéssel olvastam és tanultam a kémia kvantummechanikai alapjairól. Ekkor dőlt el végleg, hogy egyetemre az ELTE vegyész szakára jelentkezem.

Szerencsés vagyok és privilégiumnak tekintem, hogy jelen közleményben már több mint négy évtizedes kutatási tevékenységet tudok áttekinteni és bemutatni. Az áttekintéshez az idővonalak kialakításának lehetőségét hívom segítségül. Ennek megfelelően a különböző kutatási területeken végzett tevékenységem időbeli megoszlását az 1. ábra mutatja be. Az ábrán jól látható, hogy a következő területeken végeztem – hosszabb-rövidebb ideig – kutatási tevékenységet: (formális) reakciókinetika, szerkezetkutatás gáz elektrodiffrakciós (GED), forgási spektroszkópiái, valamint kvantumkémiai módszerekkel, akár biomimetikus molekulákra, elektronszerkezet számítás, molekulamozgások kvantumkémiai vizsgálata különböző közelítések mentén, anharmonikus erőterek és más potenciális energia felület (PEF) reprezentációk, pontos kvantumkémiai számítások, termokémia, nagyfelbontású és precíziós molekulaszpektroszkópia, valamint spektroszkópiái hálózatok.

Első, 1981-ben megjelent tudományos közleményem¹¹ tématerülete a formális reakciókinetika volt, a cikk a két hallgatótársammal és barátommal, Turányi Tamással és Jicsinszky Lászlóval közösen elért eredményeket foglalja össze. A TDK keretében végzett kutatási tevékenységünk témavezetői Tóth János matematikus és Érdi Péter vegyész voltak, ők egy következő, 1983-ban megjelent közleményen¹² szerepelnek társszerzőként. A Fogarasi Géza által oktatott „Elméleti kémia” kurzus elvégzése után döntöttem úgy, hogy reakciókinetika helyett elméleti kémiával szeretnék foglalkozni. Ezt a döntést azóta sem bántam meg, bár már évek óta szeretném megvalósítani elemi kémiai reakciók kinetikájának és dinamikájának pontos kvantumkémiai számítását. Egy-egy apró lépés volt ebben az irányban egyes gázfázisú bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós (S_N2) reakciók kvantumkémiai vizsgálata 2003-ban¹³ és 2013-ban.¹⁴

Az 1983-ban megvédett diplomamunkát megalapozó kutatásokat az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén Török Ferenc vezetésével megalakult elméleti kémiai

csoporthoz kezdtem meg, a későbbi laboratórium- és tanszékvezető, Fogarasi Géza irányításával. Ugyanakkor ő ezidőtájt távozott egy tanulmányútra az USA-ba, így tevékenységemet Császár Pál irányította. Az elméleti kémiával való kapcsolatom valójában ekkor kezdett kiteljesedni.

Egyetemi doktori dolgozatomat is az elméleti kémia területén írtam és védtem meg 1985-ben. A magyar elméleti kémiai iskola egyik világviszonylatban is jelentős eredménye volt a skálázott kvantummechanikai erőter (SQM, *scaled quantum mechanical force field*) módszer kidolgozása, mely a hazai kollégák közül meghatározóan Pulay Péter, Fogarasi Géza és Pongor Gábor nevéhez kapcsolódik.^{15,16} Egyetemi doktori dolgozatomban alapvetően az SQM módszerhez és rezgési színeképek harmonikus közelítésben történő számításához kapcsolódó kutatási eredményeimet összegeztem. A vizsgálatok többségében egy félempirikus kvantumkémiai módszert alkalmaztam. A számításokat lehetővé tevő programrendszer – a GEOMO¹⁷ – a hazai kvantumkémia egyik legnagyobb szaktekintélye, Mayer István korrekciói¹⁸ által vált a számításokra alkalmassá.

A sors – és Hargittai István szíves segítsége – úgy hozta, hogy 1985-ben első posztdoktori tanulmányutamat az Oregoni Állami Egyetemen (OSU) működő gázfázisú elektron-diffrakciós (GED) kutatócsoportba vezetett, ahol Ken Hedberg és felesége, Lise Hedberg irányításával kezdtem el ismerkedésemet a kísérleti szerkezetkutatással. Itt összesen két évet töltöttem el (1985–1987, 1989). Alapvetően elméleti munkával segítettem a szerkezetmeghatározásokat, bár valamennyire a kísérleti munkából is ki tudtam venni a részemet. A következő posztdoktori tanulmányút 1989. szeptemberében a Stanford Egyetemre, Wesley D. Allen elméleti kémiai kutatócsoportjába vezetett. 1992 legvégén tértem haza Kaliforniából és folytattam az oktató és kutatómunkát az ELTE-n. Az 1994-ben megvédett kandidátusi értekezésem címe „Szabad molekulák diffrakciós, spektroszkópiái és kvantumkémiai szerkezetvizsgálata”, míg az 1998-ban megvédett nagydoktori (MTA doktora) dolgozatom címe „Rezgési színeképek elméleti számítása” volt. Az 1990-es évek második felében gyakran jártam ki a Georgiai Állami Egyetemre (UGA), számos kutatást végeztem Wesley D. Allen és Henry (Fritz) Schaefer, valamint doktoranduszai közreműködésével, de voltam néhány hónapos tanulmányúton az angliai Cambridge-ben, Nicholas (Nick) Handy vendégként, illetve Reading-ben, ahol Ian Mills-szel dolgoztam együtt.

Az 1990-es évek vége felé alakult ki az eddigi talán legfontosabb külföldi munkakapcsolatom, a University College London (UCL) Fizikai és Asztronómiai Tanszékén dolgozó Jonathan Tennyson-nal és Oleg L. Polyansky-val. Ugyanakkor kapcsolódtam be a hazai, az ELTE doktori iskolájában folyó képzésbe (a doktori iskola vezetésének átvételekor sikerült annak nevét megváltoztatni – a Hevesy család beleegyezésével – ELTE Hevesy György Kémia Doktori Iskolára). A doktori.hu tanúsága szerint eddig 14 magyar hallgató témavezetésében vettem részt.

1. táblázat. Top 5 társszerző (2022. decemberi adat: az összes tudományos közlemény száma 284, a társszerzőké 459)

Sorszám	Társszerző neve	Közös közlemények száma
1	Furtenbacher Tibor (MTA-ELTE, HU)	56
2	Jonathan Tennyson (UCL, UK)	50
3	Szidarovszky Tamás (ELTE, HU)	35
4	Oleg L. Polyansky (UCL, UK)	33
5	Wesley D. Allen (UGA, USA)	30

Az ő neveik sűrűn felbukkannak a tudományos közleményeimen, mindenképpen köszönet jár és hála illeti őket odaadásukért, a rengeteg elvégzett munkáért és a tartalmas közös gondolkozásért. Az 1. táblázatban, mely a legtöbb közös közleményt jegyző öt társszerzőt sorolja fel, az első és a harmadik helyen is korábbi doktoranduszom szerepel: Furtenbacher Tibor és Szidarovszky Tamás.

A 2022. decemberi Web of Science adatok tanúsága szerint eddig 284 tudományos közleményem jelent meg 77 különböző folyóiratban. Szerencsésnek mondhatom magam, hogy a bel- és különösen a külföldi társszerzők száma ennyire nagy (ők több mint 450-en közel 30 országot képviselnek), nagyon sokuktól nagyon sokat tanultam. Az 1. táblázatban feltüntetett külföldi társszerzők közül az elektronszerkezet-számítások területén Wesley D. Allen, míg a magmózgás-számítások területén Jonathan Tennyson az, akivel a legtöbb sikeres kutatást végeztem.

A 2. táblázat az öt legtöbb publikációm közlő folyóiratot és az egyes folyóiratokban megjelent cikkek számát mutatja. Legtöbb közleményem jól láthatóan a fizikai kémia, a molekulafizika, illetve a nagyfelbontású spektroszkópia vezető folyóirataiban került közlésre, de jelentek meg fontos közleményeim a *Science*, a *Nature*, a *Journal of the American Chemical Society*, valamint a *Physical Review Letters* folyóiratokban is.

2. táblázat. Top 5 tudományos folyóirat a közlések szempontjából (2022. decemberi adat: az összes tudományos közlemény száma 284)

Sorszám	Folyóirat neve	Közleményszám
1	<i>Journal of Chemical Physics</i> (American Institute of Physics)	51
2	<i>Journal of Physical Chemistry</i> (American Chemical Society)	42
3	<i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> (Royal Society)	21
4	<i>Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer</i> (Elsevier)	19
5	<i>Molecular Physics</i> (Taylor & Francis)	15

3. Kutatói álmok és a valóság

Sok vegyész véli úgy, hogy az elméleti kémia túl sok matematikát igényel. Sajnos nehéz ezt cáfolni, minthogy az egyik alap, a kvantummechanika erősen épít a matematikai analízisre. A természettudományok „közös nyelve” a matematika,¹⁰ ez ellen nem küzdeni kell, hanem adaptálódni hozzá. Természetesen a feladat nem könnyű. Különösen azért nem, mert a folytonos, a diszkrét és a numerikus matematikából is sok mindent el kell sajátítani a sikeres elméleti kémiai kutatáshoz. De megéri a befektetés, mert lehetővé teszi például a kémia alapvető modelljeinek, közelítéseinek és algoritmusainak részletekbe menő vizsgálatát és akár „új kémia” keresését is.

Mindig céloznak tekintetem olyan algoritmusok fejlesztését, melyek numerikusan pontos kémiai számítások elvégzését teszik lehetővé. Fontos azonban azt is hangsúlyozni, hogy a nagyszámú numerikus eredmény előállításával nem ér véget az elméleti kémikus szerepe. Ha szerencsés (vagy külön odafigyel erre), akkor olyan modelleket is tud alkotni az elméleti kémikus (és ez talán az egyik legszebb része a munkánknak), melyek rávilágítanak a számítási eredmények lényegére, segítik a kvantumkémia negyedik korszakában előállítható kvantitatív eredmények kvalitatív értelmezését. Ilyen értelemben emelném ki az utóbbi évekből a kváziszerkezetű molekulákkal kapcsolatos kutatásainkat,¹⁹ a kvantumgráfok spektroszkópiái alkalmazását,²⁰ valamint a rezgési-forgási Aharonov–Bohm effektus felismerését.²¹ A felsorolt eredmények elérésében Fábri Csaba szerzett elvülhetetlen érdemeket.

Kutatói álmaim közé tartozott az is, hogy egyre többet értek meg a kémia (a molekuláris rendszerek) „működéséből” és a kémia eszköztárát fejlesszem olyan új modellekkel és algoritmusokkal, melyek az anyagi világ mind teljesebb megértését szolgálják. A legjobb elméleti kémiai módszerek kifejlesztése, a megfelelő számítási algoritmusok kidolgozása, továbbá a hatékony számítógépes programok előállítása teszi lehetővé, hogy ma már a sok elemi részecskét tartalmazó rendszerekre is elvégezhető kvantumkémiai számítások pontossága közelítse, vagy egyes esetekben akár meg is haladja a kísérleti eredményekét. Minthogy már korán az elméleti kémia és a molekuláris spektroszkópia bűvkörébe kerültem, így mindig is szerettem volna pontos (kvantumkémiai) számításokat végezni (erre eleinte nem nyílt lehetőségem, hiszen a félempirikus elektronszerkezet-számító módszereknek nem ez az erőssége) és a számítások hibáját megbecsülni. Nehéz megkérdőjelezni, hogy a spektroszkópia az a tudományág, mely a talán legnagyobb relatív pontosságú mérési eredményeket szolgáltatja (bizonyos eredmények ma már metrológiai szempontból is rendkívül fontosak). A spektroszkópiái mérések számítási eredményekkel történő megtámogatásának igénye vezetett el a 90-es évek legelején a fókuszpont-analízis (FPA, *focal-point analysis*) technika^{22,23} kidolgozásához, mely a spektroszkópia számára fontos molekulaparaméterek esetén tette lehetővé pontos, megfelelő bizonytalanságot is eredményező kvantumkémiai számítások elvégzését.

3. táblázat. Top 5 kutatási eredmény, hozzávetőleges időrendi sorrendben

Sorszám	Eredmény	Elsődleges közlés helye és ideje	Hivatkozás
1	Anharmonikus erők általános transzformációja (<i>brace not-ation</i>) akár a potenciális energia felület nemstacionárius pontjaiban	<i>J. Chem. Phys.</i> 1993 , <i>Mol. Phys.</i> 1996	33, 34
2	Fókuszpont analízis (FPA, <i>focal-point analysis</i>) technika	<i>J. Chem. Phys.</i> 1998	23
3	Kinetikus energia operátorok belső koordinátákban	<i>J. Chem. Phys.</i> 1995	112
4	Nagyfelbontású színeképek variációs alapú számítása nagyon pontos potenciális energia felület alapján	<i>Science</i> 2003	28
5	Spektroszkópiai hálózatok és a MARVEL eljárás	<i>Annu. Rep. Comput. Chem.</i> 2007 , <i>J. Mol. Spectrosc.</i> 2011	29, 30

Az FPA módszerből fejlődtek ki a többnyire inkább a termokémia kapcsán alkalmazott ún. kompozit módszerek. Ezekből sajnos pont az FPA eljárás legfontosabb része, a számítási eredmény pontosságát meghatározó egyedi bizonytalanság számolása marad ki. Mindemellett a kompozit technikák jelentősen segítettek az elmélet térnyerését a kémia több területén is.

Ahogy szisztematikusan bővítettük a fizikai effektusok figyelembe vételét (ideértve a törzs és vegyérték elektronok korrelációját,²⁴ a relativisztikus²⁵ és a kvantumelektrodinamikai²⁶ hatásokat, valamint a diagonális Born–Oppenheimer korrekciót²⁷) és így egyre növeltük spektroszkópiai számítási eredményeink pontosságát, azt reméltem, hogy idővel el fogjuk tudni érni a nagyfelbontású molekulaspektroszkópia által megkövetelt pontosságot.²⁸ Amikor szembesültem azzal, hogy ez a cél egyelőre elérhetetlen, akkor a „folytonos matematika” (pl. az analízis) helyett a diszkrét matematika eszköztárához folyamodtam és kidolgoztuk a spektroszkópiai hálózatok elméletét²⁹ és egy ezen alapuló eljárást a spektroszkópiai úton mért átmenetekből az empirikus energiaszintek meghatározására (ez az ún. MARVEL eljárás,³⁰⁻³² amiről a későbbiekben még lesz szó). A spektroszkópiai hálózatok esetén már csak annyit tartunk meg a kvantummechanikai képből, hogy a mérhető átmenetek diszkrét energiájú kvantumállapotok között valósulnak meg.

4. táblázat. Top 10 hivatkozott közlemény (2022. decemberi adatok, a Web of Science alapján)

Sorszám	Közlés helye és ideje	Hivatkozás, hivatkozottság
1	<i>J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.</i> 2017 , <i>203</i> , 3-69	Ref. 35 1893
2	<i>J. Chem. Phys.</i> 2004 , <i>121</i> , 11599-11613	Ref. 36 617
3	<i>J. Chem. Phys.</i> 1998 , <i>108</i> , 9751-9764	Ref. 23 599
4	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1992 , <i>114</i> , 9568-9575	Ref. 37 343
5	<i>J. Chem. Phys.</i> 2006 , <i>125</i> , 064108	Ref. 38 295
6	<i>J. Phys. Chem. Ref. Data</i> 2005 , <i>34</i> , 573-656	Ref. 39 276
7	<i>Science</i> 2003 , <i>299</i> , 539-542	Ref. 28 272
8	<i>Chem. Phys.</i> 1990 , <i>145</i> , 427-466	Ref. 40 264
9	<i>Nature</i> 2008 , <i>453</i> , 906-909	Ref. 41 212
10	<i>Pure Appl. Chem.</i> 2014 , <i>86</i> , 1931-1943	Ref. 42 200

Ezek az empirikus rovibronikus energiaszintek hasonlíthatók össze direkt módon a kvantumkémiai számítási eredményekkel, nem egy esetben hozzájárulva azok pontosságának javításához is.

Hogy magam mit érzek a legfontosabb tudományos eredményeimnek,^{23,28-34} azt a 3. táblázat mutatja. A 4. táblázat sorolja fel a 10 legtöbbet hivatkozott közleményemet.^{23,28,35-42} Mindkét táblázatban két közlemény szerepel, az FPA módszert ismertető második cikkünk²³ és a *Science* magazinban megjelent közleményünk.²⁸

4. Szerkezetkutatás

A két évente rendezett *Austin Symposium on Molecular Structure* konferencia sorozatot haláláig Jim Boggs, az austin-i Texasi Állami Egyetemen (UT) mikrohullámú kísérleti spektroszkópiával, majd számítógépes kvantumkémiaiával foglalkozó professzora szervezte. Én először 1986-ban vettem részt ezen a konferencián, manapság pedig a szervezőbizottság tagja vagyok (a konferencia modern neve ASMD@D, *Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics in Dallas*). A gázfázisú szerkezetkutatóknak ez volt és maradt az egyik legfontosabb konferenciája. A konferenciasorozat résztvevői között az 1980-as évek világhosszá vált, hogy a (mikro- és milliméterhullámú) spektroszkópia, valamint az (elektron) diffrakciós technikák mellett a harmadik legfontosabb lehetőséget molekulaszervezetek meghatározására és megértésére a megfelelő minőségű kvantumkémiai számítások szolgáltatják.

A különböző fázisokat jellemző molekulaszervezeteknek központi szerepe van a tudományos megismerésben. Nem csupán a szűk értelemben vett szerkezeti kémiában tekintik alapvető fontosságúnak a szerkezeti ismeretek megszerzését célzó kutatásokat és a szerkezeti különbségek megértését, hanem annál lényegesen szélesebb körben. Mind a kémia, mind a fizika, mind a biokémia és a (molekuláris) biológia területein igyekeznek ki- és felhasználni az egyedi molekulák és molekula agglomerátumok szerkezetének ismeretében rejlő információkat; csak egy, de jellemző példa a sokat emlegetett biológiai szerkezet-hatás összefüggés. Gázfázisú, szabad molekulák szerkezetének kutatására alapvetően két kísérleti módszer alkalmas és használatos: a gázfázisú elektrondiffrakció és a forgási [mikrohullámú

(MW, *microwave*), milliméterhullámú (MMW, *millimeter-wave*) és rezgési [infravörös (IR) és Raman] spektroszkópia (a modern lézerspektroszkópiai módszerek által az optikai tartományban szolgáltatott nagy tömegű szerkezeti információról itt nem ejtek szót, minthogy ezen rendkívül fontos metodikák elvi alapjai többnyire beilleszthetők a fenti módszerek kereteibe). Bár mindezen kísérleti eljárások elvileg alkalmasak kis és közepes méretű szabad molekulák szerkezetének pontos felderítésére, bonyolultabb szerkezetek vizsgálata esetén gyakran ütköznek a kutatók az adott kísérleti módszer gyakorlati korlátaiba. Ezen korlátok leküzdése céljából is nagy szükség van további független, szerkezeti adatokat szolgáltató módszerekre, hiszen gyakran a különböző kísérleti eljárások információ tartalmának intelligens kombinálása sem bizonyul elegendőnek az adott molekula teljes szerkezetének felderítésére. Itt jön az elmélet a képbe.

Szerkezeti adatokat természetesen különböző elméleti módszerek is szolgáltathatnak. Szűkítve a lehetséges elméletek körét, engem a kvantummechanika formalizmusával meghatározható szerkezeti adatok érdekeltek, hiszen az elektron-, illetve a magmozgásokra vonatkozó Schrödinger-egyenletek megoldása a valóság számos fizikai és kémiai folyamatának teljes leírását ígéri. A kvantumkémiai alapon nyugvó módszerek iránti praktikus kíváncsi a szerkezetkutatók részéről az, hogy (a) megfelelően pontosak legyenek az eredmények ahhoz, hogy a mind bonyolultabb rendszerek kísérleti szerkezetvizsgálatát egyértelműen el lehessen végezni; és (b) a kísérletileg nem, vagy csak nehezen hozzáférhető kémiai rendszerekre nagy pontosságú szerkezeti adatokat szolgáltatassanak. Meggyőződésem – amit remélhetően sokan osztanak –, hogy a kvantumkémiai és a csatoló elméleti kémiai módszerek, az utóbbi évtizedek intenzív metodológiai fejlesztései, valamint a számítógépes kapacitás exponenciális ütemű fejlődése következtében napjainkra a szerkezeti információk alapvető forrásává váltak, melyek egyaránt alkalmazhatók kis és nagy molekulákra.

4.1. Félmerek molekulák szerkezete

Az 1986–1991 közötti (ld. 1. ábra), GED technikát alkalmazó szerkezetvizsgálataim^{43–46} a félmereknek tekinthető molekulák területére estek. Itt most egyetlen molekula, a hexafluorciklobutén (HFCB, C_4F_6) szerkezetanalízisé⁴⁵ emelem ki, mert az furcsa, megnyugtatóan azóta sem tisztázott eredményt szolgáltatott. A HFCB gázfázisú molekulászerkezetének GED meghatározását akkor még újdonságnak számító módon Hartree–Fock (HF/6-31G* és HF/4-21G) elektronszerkezet-számítási szinten meghatározott másodrendű, SQM erőtérből számított rezgési korrekciókkal segítettem. A molekula térszerkezete – az előzetes várakozásnak megfelelően – C_{2v} pontcsoport szimmetriájának, míg a legérdekesebb szerkezeti paraméter, az F_2C-CF_2 kötés szokatlanul hosszúnak, 1.581(11) Å-nek adódott a GED analízis során. Az erőteljesen megnyúlt C–C kötés, mely akkor az egyik leghosszabb kísérletileg észlelt CC egyes kötés volt, megmagyarázhatónak tűnt rehibridizációs, elektronegati-

vitási és Coulomb taszítási különbségeket felhasználó megfontolásokkal. Fontos kiemelni, hogy sem az általam számított HF/4-21G és HF/6-31G* szintű elméleti egyensúlyi szerkezetek, sem az utóbb, hasonló molekulákra végzett MW szerkezetmeghatározások⁴⁷ nem adnak patológiusan hosszú C–C kötést. Az észlelt kísérleti és elméleti eltérések pontos értelmezése azóta sem történt meg.⁴⁸ Értelmezésem szerint itt az elméleti és a spektroszkópiai eredmény a helyes, nem a GED segítségével származtatott.

Egy lille-i kísérleti spektroszkópiai (MW és MMW) csoporttal történő együttműködés keretében részt vettem forgási spektroszkópiai adatokon alapuló molekulászerkezet kutatásokban is.^{49–52} Ezen a területen kiemelendők a Jean Demaison-nal történt együttműködések, ezek keretében részletesen vizsgáltuk molekulák forgási szinképét és térszerkezetét. A Demaison-nal és Boggs-szal közös szerkezetkutatások egyik eredménye, hogy egy tankönyvet szerkesztettünk és írtunk az egyensúlyi (és az effektív) molekulászerkezetekről.⁵³

A Demaison-nal közös szerkezetkutatások során legtöbbször félkísérleti (*semiexperimental*, r_e^{SE}) egyensúlyi szerkezeti paramétereket határoztunk meg. Ez a hosszabb múltra visszatekintő⁵⁴ számítási módszer úgy foglalható össze, hogy az adott molekula minél több izotopológiára mért forgási állandókat korrigáljuk számított rezgési-forgási állandókkal, így előállítva az adott izotopológra vonatkozó egyensúlyi forgási állandókat, majd a pontos kvantumkémiai egyensúlyi szerkezet számítások eredményeire alapozva végzünk teljes vagy részleges legkisebb négyzetes finomítást, míg a szerkezet a lehető legjobban közelíti az félkísérleti egyensúlyi forgási állandókat. A kapott r_e^{SE} szerkezetek pontosabbak, mint a kvantumkémiai módszerekkel számítható egyensúlyi szerkezetek (r_e), ugyanakkor azokkal szinte mindig kiváló egyezést mutatnak.

Röviden megemlítem azt a fontos kérdést, hogy miképpen lehet az elméleti szerkezeti paramétereket megfeleltetni a kísérletileg mérhető értékeknek.⁵⁵ Ezt a megfeleltetést a víz és izotopológiái egyensúlyi és hőmérsékletfüggő effektív szerkezetei példáján tettük meg,⁵⁶ megmutatva, hogy a hibahatáron belül tökéletes az egyezés a GED, a MW és a kvantumkémiai szerkezeti paraméterek között. Hasonló egyezést kaptunk a szintén magas szimmetriát mutató amónia molekula hőmérsékletfüggő térszerkezetére.⁵⁷

4.2. Aminosavak és peptidok konformerei

A számítógépes kapacitás gyors ütemű bővülése hozta magával azt a felismerést, hogy komolyan el lehet gondolkozni a biokémiai szempontból meghatározó, valamint a biomimetikus molekulákra végzendő *ab initio* elektronszerkezet-számításokról. Így 1992-től kezdődően számos aminosav (a glicin,^{37,58,59} az α -alanin,^{60,61} a prolin,^{62,63} a treonin⁶⁴ és a cisztein⁶⁵) térszerkezetét – és spektroszkópiáját – vizsgáltam magas szintű kvantumkémiai számítások segítségével. A félkísérleti szerkezetmeghatározás módsze-

rét sikerrel alkalmaztuk a glicin,⁵⁹ az α -alanin,⁶¹ valamint a prolin⁶³ legalacsonyabb energiájú konformerei egyensúlyi térszerkezetének pontos megállapítására.

Az aminosavak mellett egyszerű peptidok szerkezetvizsgálatában is közreműködtem ezekben az években, ez Perczel Andrással és csoportjával történő együttműködésben valósult meg.⁶⁶ Fontos kiemelni, hogy az aminosavak és a peptidok, mint a fehérjék építőköveinek szerkezetvizsgálatával kapcsolatos talán legelső összefoglaló közlemény,⁶⁷ mely jelentős számú értékes *ab initio* számítási eredményt tartalmaz, Perczel Andrással közös munkánk.

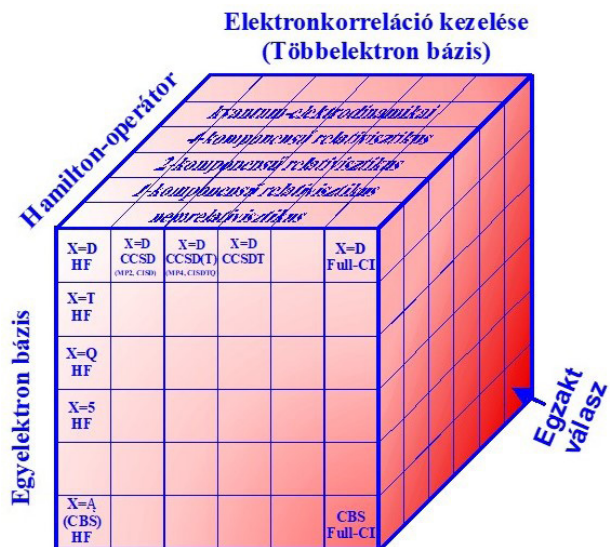
4.3. Peptidek NMR szerkezetvizsgálata

A Perczel Andrással közös kutatómunka elvezetett azon javaslat kidolgozásához, hogy a peptidok (és elvben a fehérjék) másodlagos szerkezete (konformációs viszonyai) meghatározható a többdimenziós NMR mérések által szolgáltatott izotróp kémiai eltolódások segítségével.⁶⁸⁻⁷⁰ Ígéretesnek tűntek azok a számítási eredmények is, melyek a teljes árnyékolási tenzor alkalmazását javasolták ugyanezen célra.⁷¹ Utóbbi munka az NMR árnyékolási tenzor anizotrópiájának egy új definícióját is eredményezte,⁷¹ sajnos ennek az elegáns és hasznos definíciónak a használata nem terjedt el.

4.4. Kváziszerkezetű molekulák

Az utóbbi években visszatértem a szerkezetkutatáshoz, de már nem a félmerev molekulák egyensúlyi és effektív szerkezetének⁵³ tanulmányozási igényével. A molekulaszerkezet definíciójának határait feszegető kváziszerkezetű molekulák¹⁹ alakjának tanulmányozásáról a közelmúltban jelent meg egy didaktikusan megfogalmazott magyar nyelvű közleményünk.⁷² A kváziszerkezetű molekulák iránt érdeklődőket ezen publikáció elolvasására buzdítanám.

Jelen közleményben csak annyit jegyeznek meg, hogy a félmerev molekulákkal ellentétben a kváziszerkezetű molekulák esetében (1) a klasszikus mechanikai háttérrel tükröző egyensúlyi szerkezet fogalma elveszíti valódi jelentését, ez az egyszerű konstrukció már nem elegendő sem a molekula dinamikai viselkedésének, sem nagyfelbontású szinképeinek értelmezésére; (2) a belső mozgások (rezgések és forgások) szerepe döntővé válik, a ténylegesen megvalósuló, a rezgési-forgási mozgásnak megfelelő átlagolt térszerkezet már a rezgési alapállapotban is jelentősen (kvalitatíve is) eltér az egyensúlyi szerkezettől; (3) a rezgési és a forgási szabadsági fokok nem válnak szét, a forgási és a rezgési idő- és energiaskálák nagyjából azonosak; (4) a rezgési-forgási szinképek jellemzése megköveteli a molekula szimmetria csoport (MS)⁷³ használatát, nem elegendő az egyensúlyi szerkezet pontcsoport szimmetriájának figyelembe vétele; és (5) nem konvencionális (akár „negatív”) forgási energia hozzájárulásokat is találunk az asszignált rezgési-forgási állapotok esetében. A kváziszerkezetű molekulák családjának talán legismertebb tagja a protonált metán, a CH_5^+ .⁷⁴



2. ábra. Az elektronszerkezet-számítás ún. Rubik kockája, mely a fókuszpont-analízis (FPA) módszer alapját képezi. A három tengely az elektronszerkezet-számítás három legfontosabb közelítésének felel meg: a választott Hamilton-operátor alakja, a figyelembe vett elektronkorreláció, valamint az időtől független Schrödinger-egyenlet variációs alapú megoldásakor alkalmazott bázis mérete.

5. Pontos kvantumkémiai számítások

Részben a kísérleti diffrakciós és molekulaspektroszkópiás szerkezetvizsgálataim^{43-46,49-52} kiegészítéseként végzett számításos kémiai eredmények kiértékelése során fogalmazódott meg bennem az az igény, hogy bizonytalanságot próbáljak megadni a kvantumkémiai elektronszerkezet-számítások eredményei kapcsán. A kísérleti szakemberek számára magától értetődő, hogy minden mérési eredményhez bizonytalanságot kell megadni, hiszen egyetlen kísérleti értéknek sincs értelme enélkül. Ez a gyakorlat az 1980-as években még nem létezett az elméleti kémiában. Ennek oka részben az volt, hogy egyetlen szinten végzett elméleti kémiai számítás esetében a kapott érték „hibája” valóban numerikus értelemben nulla közelivé csökkenthető megfelelő algoritmusok alkalmazásával, azaz az precízen számítható. De ez természetesen nem jelenti azt, hogy a precízen számolt érték ne térhetne el akár jelentős mértékben is a megfelelő kísérleti eredménytől.

Az ötlet az volt, hogy nem egy értéket kell számítani egyetlen módszerrel, hanem ugyanazt az értéket több elméleti szinten is ki kell számítani, hiszen egy szisztematikus számítássorozat végén lehetőség nyílik az eredmények konvergenciájának megállapítására és így valódi bizonytalanság becslésre. Az eljárásnak a fókuszpont analízis nevet adtuk.^{22,23} A 2. ábra segít elképzelni, hogyan működik az FPA módszer, mely három fő közelítést vesz egyszerre figyelembe a korrekt számítási eredmény és a hiba becslésekor: a Hamilton-operátor alakját, az elektronkorreláció kezelését és az alkalmazott egyelektron bázis méretét.

Az FPA módszert két fő területen alkalmaztuk: a spektroszkópiában és a termokémiában. Erről a következő alfejezetekben lesz szó. Előtte azonban röviden áttekinthetjük az FPA módszer alkalmazását az atom- és a molekulafizika szempontjából.

5.1. Mikor nevezhető pontosnak egy számítás?

Mind a fizikában, mind a kémiában az elmélet előretörésével egyre több közlemény jelenik meg a szerzők által pontos, „benchmark” minősítésűnek nevezett számítási eredményekkel. Ugyanakkor nagyon gyakori, hogy a számított eredményekhez egyáltalán nincs megadva a numerikus érték bizonytalanságára vonatkozó becslés. Ezért merült fel több kutatóban a gondolat,⁷⁵ hogy célszerű egy olyan ajánlás megfogalmazása a tudományos közlemények szerzői és a tudományos folyóiratok számára, mely segíthet megváltoztatni ezt az áldatlan állapotot. Hosszas előkészítés után a vonatkozó közleményünk 2016-ban jelent meg.⁷⁵

Ebben az elsősorban az atom- és a molekulafizika közöségét megcélzó, de szélesebb kutatói kört is érintő közleményben⁷⁵ az FPA alkalmazását javasolta a szerzői gárda például az elektronszerkezet-számítások területén. Egy további fontos ajánlás, hogy a megbízható bizonytalansággal rendelkező bemenő mennyiségeket felhasználó szimulációkban szükséges a bizonytalanságok propagálása és a végső számított mennyiségek esetében azok bizonytalanság analízise és a számított hibahatárok egyértelmű közlése ahhoz, hogy egy számítást pontosnak nevezhessünk.

5.2. Nagyfelbontású molekulaszpektroszkópia

Molekulák nagyfelbontású színképének számítása során – a kvantumkémia negyedik korszakában – a legnagyobb hibaforrás a variációs számítás során alkalmazott potenciális energia felület (PEF) minősége. Az FPA módszer alkalmas a lehető legjobb relatív energiák becslésére, de a módszer alkalmazása, minthogy akár több tíz- vagy száz-ezer pontban kell az energiát kiszámítani, nem olcsó globálisnak nevezhető PEF számítása esetén. Mindazonáltal történtek próbálkozások teljes bázist (*complete basis set*, CBS) felhasználó teljes konfigurációs kölcsönhatás (*full configuration interaction*, FCI) figyelembe vevő, az CBS FCI minőségű (ld. 2. ábra) PEF-ek előállítására.⁷⁶

Fontos megjegyezni, hogy úgy tűnik, a nagyfelbontású spektroszkópia szempontjából fontos energiaszintek variációs alapú, egzakt kinetikus energiát és rendkívül pontos PEF-et alkalmazó számításakor a maradványhiba döntő részét a Born–Oppenheimer közelítés használatából következő hiba teszi ki.⁷⁷ Így a jövőben egyre fontosabbá válhatnak az adiabatikus közelítés hibáját sokrészecske rendszerekre csökkenteni képes eljárások.

5.3. Termokémia

Mint oly sok más tudományterületen, a modern termokémiában is különös jelentőségre tett szert a számtalan lehetséges szimuláció által megkövetelt pontos adatok megléte.^{39,78} Két dolgot érdemes ezzel kapcsolatban kiemelni.

Egyrészt erre a területre kifejezetten igaz, hogy rengeteg olyan termokémiai adatra van szükség, melyek kísérleti meghatározásának pontossága megközelíthető, vagy akár meg is haladható magas szintű kvantumkémiai számítások segítségével, mint amelyet az FPA módszer (ld. például a 79-es hivatkozást) és egyszerűsített variánsai biztosítanak. Az FPA módszer alkalmazása segítette például a reakciórendszerek kinetikája szempontjából fontos gyökök (ezek nehezen vizsgálható rendszerek a termokémiai kísérletek szempontjából) termokémiai adatainak kísérleti és elméleti közös vizsgálatát.³⁹ Az FPA módszer egy sikeres gyakorlati megvalósítása a termokémiában a népszerű (ld. 4. táblázat) HEAT³⁶ protokoll, mely azonban direkt hibaanalízist nem biztosít.

Másrészt a mérési eredmények egyedi feldolgozása helyett a termokémiában kialakult a kísérleti eredmények termokémiai hálózatba rendezése. Ezt a kezelésmódot valósítja meg az ATcT (*Active Thermochemical Tables*) megközelítés.⁷⁸ A Branko Ruscic-csal végzett közös munka,³⁹ valamint az ATcT megközelítés sikere inspirálta a spektroszkópiai hálózatok bevezetését és ennek alapján a MARVEL algoritmus kialakítását (ld. lentebb).

6. Rezgési színképek közelítő számítása

6.1. Az SQM módszer

Molekulák kis felbontás mellett felvett IR és Raman rezgési színképei a kvantummechanika kiválasztási (szimmetria) szabályaiból adódó nagyfokú korlátozások következtében meglehetősen egyszerűek. Ez az egyszerűség szolgáltat alapot a színképek szerkezetkutatásban történő alkalmazására. Az egyszerűség alatt azt kell érteni, hogy nem sokkal több viszonylag nagy intenzitású sávot tartalmaz az alacsony felbontás mellett felvett rezgési-forgási színkép egy széles (400–4000 cm⁻¹) tartományban, mint az *N*-atomos nemlineáris molekula normálrezgéseinek száma (3*N* – 6). Ennek ellenére sem volt egyszerű a kísérleti spektroszkópikusok számára egy molekula összes (3*N* – 6) alaprezgésének azonosítása, mely fontos feladat a szerkezetmeghatározás szempontjából. Ezen kihívás megoldását segítette a már korábban is említett SQM módszer.¹⁶ Fogarasi Gézával közösen számos közleményem jelent meg az SQM módszer alkalmazása területén,^{80–83} míg Wesley D. Allen-nel az SQM skálafaktorok optimalizálásával kapcsolatban dolgoztunk ki egy gyors, másodrendű algoritmust.⁸⁴ A következő bekezdésben egyetlen molekulacsalád, a szubsztituált benzolok szerkezete és rezgési színképe kapcsán következik néhány gondolat.

Egy a benzolra és monoszubsztituált származékaira végzett szisztematikus számítássorozat részeként végeztük el a fenilacetilén (C_6H_5CCH) térszerkezetének, kvadratikusan erőterének, valamint rezgési és forgási színeképének *ab initio* számítását, eredetileg⁸² a HF/4-21G szinten. Rámutattunk arra, hogy bár a C_6H_5CCH -ban a CCH szubsztituens által megváltoztatott *ipso* kötőszög mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott, szokatlanul tünő értékét számításaink alapján nem lehet megkérdőjelezni, a CC kötőhosszak kísérleti relatív értékeit igen, a MW szerkezetanalízis ebben a vonatkozásban biztosan nem eredményezett pontos értékeket. Megjegyzendő, hogy a molekula Hargittai István és munkatársai által elvégzett GED szerkezetvizsgálata⁸⁵ is rámutatott a MW szerkezetanalízis hibáira és az általunk számított értékekkel teljes összhangban lévő gyűrűtorzulási paramétereket szolgálta. A számítások alapján végelegesnek tekinthető javaslatokat lehetett tenni a C_6H_5CCH és deuterált származékai rezgési színeképek asszignációjára. Később további szubsztituált benzol származékok egyensúlyi térszerkezetét és kvadratikusan erőterét is vizsgáltam, jóval pontosabb eredményeket adó elektronszerkezet-számító módszerek segítségével.^{86,87}

6.2. Perturbációs technikák

A magmozgások megértését segítő perturbációs technikák esetében, csakúgy, mint sok más esetben, az első- és a másodrend alkalmazása tűnik egyszerre kivitelezhetőnek és célravezetőnek. Az ilyen másodrendű rezgési perturbáció számítás (*VPT2, vibrational perturbation theory carried to second order*) esetén a potenciális energia felületet annak Taylor-sorával szokás közelíteni, a negyedrend után az összes tagot elhagyva. Több évig foglalkoztam anharmonikus erőterek számításával,^{40,88-90} illetve azok alkalmazásával a VPT2 eljárás keretében.

Egy nagy lélegzetű, 1989-ben megkezdett vizsgálat⁴⁰ keretében végeztük el – az irodalomban először – a szisztematikus, *ab initio* (HF és CISD szintű) meghatározását modellértékű lineáris molekulák (HCN, DCN, CO_2 , N_2O , OCS, C_2H_2 és C_2D_2) teljes negyedrendű erőterének. A számított negyedrendű erőterek segítségével nagyszámú molekuláris állandó meghatározására nyílt lehetőség a VPT2 formalizmus felhasználásával: rezgési-forgási kölcsönhatási állandók, rezgési anharmonikus állandók, fundamentális rezgési frekvenciák, rezgési korrekciókat tartalmazó forgási állandók, negyed- és hatodrendű centrifugális torzulási állandók, *l*-típusú dublett felhasadási állandók. A vizsgált félmerev alpmolekulákra a kvantumkémiailag számítások pontossága minden kétséget kizáróan bebizonyosodott. Igazoltuk továbbá, hogy a cikkben felvázolt számítási és számítógépes algoritmus – megfelelő körülményekkel alkalmazva – alkalmas nagy pontosságú eredmények meghatározására kísérletileg nem vizsgált vagy nem vizsgálható molekulákra. Egyben megmutattuk, hogy a legtöbb magasabb rendű erőállandó HF szinten a bázis növelése esetén nem változik je-

lentősen, különösen pontos értékeket lehet számítani az elektronkorrelációt is figyelembe vevő *ab initio* módszerek alkalmazásával.

A CO_2 , az N_2O és a H_2O molekulák példáján^{91,92} megmutattam, hogyan lehet pontos hatodrendű erőtereket számítani és milyen hibákat tartalmaznak a magasabb rendű erőállandók a csupán kísérleti adatokat felhasználó meghatározásukkor. A CO_2 molekula anharmonikus erőterének számítása kapcsán⁹¹ egy nemlineáris molekulákra kifejlesztett csoportelméleti módszert kiterjesztve algoritmust adtam meg lineáris molekulák független erőállandói számának tetszőleges rendben történő meghatározására. Az új algoritmus, az újonnan meghatározott véges differencia, valamint transzformációs formulák felhasználásával elsőként határoztam meg nagy pontossággal egy több mint kétatomos molekula teljes hatodrendű erőterét kvantumkémiailag módszerrel.

Szintén az anharmonikus erőterek számításának témaköréhez tartozik az erőterek különböző egyenes- és görbevonalú koordinátarendszerek közötti transzformációjának vizsgálata. Sikertült egy általános formalizmust, az ún. *brace notation*-t kidolgozni erre a feladatra.³³ Az így előálló komplex egyenletek kerültek alkalmazásra az INTDER számítógépes programban.³⁴

7. Variációs alapú magmozgás számító módszerek

Molekularezgések számítására számos lehetőség áll rendelkezésre, ezekről jó áttekintést nyújt Szalay Viktor barátommal írt magyar nyelvű monográfiánk.⁹³ Szalay Viktorral, aki a diszkrét változójú reprezentáció (DVR)^{94,95} nemzetközi hírű szakértőjének számított,⁹⁶ részletesen tanulmányoztuk a DVR effektív alkalmazását^{90,97-101} magmozgások részletes számítására. Ezek az erőfeszítések több számítógépes programrendszer kifejlesztéséhez vezettek el.

7.1. A DOPI programrendszer

A DOPI⁹⁰ (*discrete variable representation – Hamiltonian in orthogonal internal coordinates – direct product basis – iterative diagonalization*) és a D²FOPI¹⁰² programrendszerek fejlesztésében Czákó Gábor, Furtenbacher Tibor és Szidarovszky Tamás vett részt. Ezek a kvantumkémiailag programok rendkívül hatékonyan alkalmazhatók molekulák rezgési-forgási állapotainak vizsgálatára. Ugyanakkor a választott megközelítés és a számítógépes programok csak három-atomos molekulákra használhatók. Minthogy tetszőleges molekulára alkalmazható algoritmusok és számítógépes programok kialakítását tűztem ki célként, ezeket a speciális programokat már kevesebbet használjuk, de rengeteget tanultunk a variációs alapú magmozgás számításokról a D²FOPI fejlesztése kapcsán.

7.2. A GENIUSH programrendszer

A kvantumkémia negyedik korszakát⁶ reprezentáló egyik legváltozatosabban alkalmazható kvantumkémiai programcsomag a csoportunkban – és Mátyus Edit csoportjában – állandó fejlesztés alatt álló GENIUSH kód.^{74,103,104}

A GENIUSH szó maga egy rövidítés, jelentése *general rovibrational code with numerical, internal-coordinate, user-specified Hamiltonians*. A GENIUSH programcsomag az időtől független, a magmozgásra vonatkozó Schrödinger-egyenletet oldja meg. A program kvázivariációs alapon működik és a DVR,^{94,95} valamint a Lanczos iteratív diagonalizáció¹⁰⁵ használatán alapul. A GENIUSH algoritmus és a kapcsolódó programcsomag kifejlesztését megelőzte, hogy Mátyus Edit megírta a DEWE (*discrete variable representation of the Eckart–Watson Hamiltonian with exact inclusion of an arbitrary potential energy function*)¹⁰⁶ programcsomagot, részben a kutatócsoportunkat fél évre meglátogató Brian Sutcliffe professzor útmutatásainak segítségével. A DEWE számítógépes program az egzakt Eckart–Watson Hamilton-operátor használatán alapul. Bár a kód tetszőleges molekulára alkalmazható lenne, korán eldöntöttük, hogy nem a szokásos, félmerev molekulák alacsony energiájú rezgéseinek vizsgálata az igazán érdekes kutatási feladat, hanem a nem-merev molekulák nagy energiájú mozgásainak vizsgálata, eljutva egészen az első disszociációs határig, vagy azon is túl. Ehhez volt igazán szükséges a GENIUSH algoritmus és kód kifejlesztése.

A GENIUSH programcsomag első, még csak a rezgések kezelésére alkalmas változatának¹⁰³ kifejlesztése után, mely Mátyus Edit érdeme, Fábri Csaba dolgozott a program kiterjesztésén, például a forgások¹⁰⁴ és a szimmetria⁷⁴ kezelésén. PhD kutatásai során Sarka János,^{107,108} Papp Dóra^{109,110} és legújabbán Simkó Irén¹¹¹ is jelentős mértékben hozzájárultak a programcsomag egyes elemeinek fejlődéséhez.

A GENIUSH algoritmus egyedi tulajdonságai közé tartozik, hogy lehetőséget biztosít az N -atomos molekula tetszőleges belső koordinátákban felírt kinetikus energia operátora általános és egzakt alakjának alkalmazására annak numerikusan reprezentációján keresztül. Azaz nincs szükség a kinetikus energia operátor alakjának ismeretére, amit az adott molekula, a választott belső koordináták, valamint a forgási tengelyek molekulához rögzítése határoz meg (bár a kinetikus energia operátor belső koordinátákban felírt alakjának fejlesztésével magam is foglalkoztam,^{112,113} a kapott bonyolult analitikus eredmények alkalmazása elkerülhetővé vált). Ez az egyik olyan tulajdonsága a GENIUSH algoritmusnak, mely a sokdimenziós bázis pontszerű reprezentációjával együtt nagyfokú flexibilitást biztosít mind a belső koordináták, mind a forgástengelyek molekulához rögzítése¹¹⁴ szempontjából. Nagyon fontos azt is kiemelni, hogy a választott algoritmus lehetővé teszi mind teljes ($D = 3N - 3$), mind redukált dimenziós ($D < 3N - 3$) molekulamodellek

egyszerű kidolgozását és a rájuk vonatkozó rezgési-forgási Schrödinger-egyenlet megoldását.

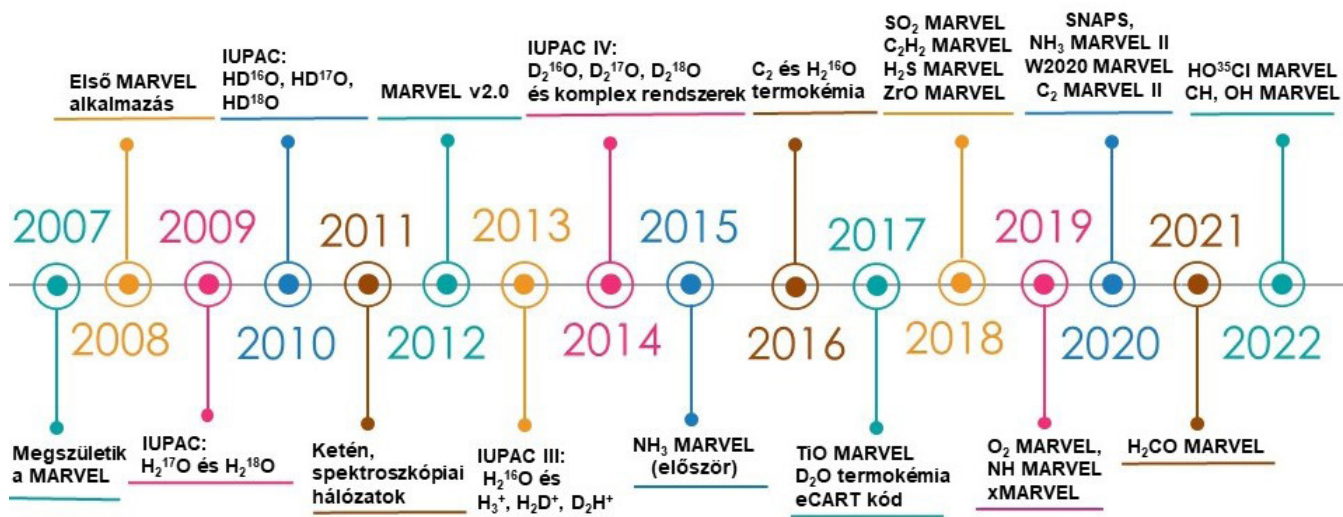
A GENIUSH algoritmus megközelíti azt az ideált (ami az elektronszerkezet-számító módszerek esetében lényegében megvalósult), hogy feketedoboz-szerűen lehessen alkalmazni. A GENIUSH kód effektíven működik attól függetlenül, hogy a molekulának hány egyensúlyi szerkezete van, vagy milyen egyszerű vagy bonyolult a potenciális energia felület szerkezete, hány lényegi stacionárius ponttal rendelkezik a vizsgált molekula. A GENIUSH algoritmus megengedi, hogy a felhasználó a koordináta-tengelyek Eckart-féle¹¹⁵ rögzítését alkalmazza,¹¹⁴ továbbá lehetőség van mind fix, mind flexibilis referencia geometriák használatára. Csak a GENIUSH program engedi meg a szimmetria használatát DVR alapú reprezentáció esetében.⁷⁴

A GENIUSH kód számos alkalmazást tett lehetővé komplex magmozgást végző rendszerekre, beleértve a kváziszerkezetű¹⁹ molekulákat, mint amilyen a H_5^+ és deuterált származékai,^{107,108,116} a CH_5^+ molekulaion⁷⁴ (a CH_5^+ PEF-én 120 degenerált minimum található, bár helyesebb ezeket verzióknak^{73,117} nevezni), valamint a metán-víz dimer.¹¹⁸ Egyetlen esetben sem lett volna lehetséges a komplex nagyfelbontású színeképek értelmezése variációs alapú magmozgás számítások nélkül.

7.3. Rezgési-forgási rezonancia állapotok

A rezonancia (kvázikötött) állapotok olyan kvantumállapotok,^{119,120} melyek energiája meghaladja az adott molekuláris rendszer első disszociációs energiáját. Bár első olvasásra úgy tűnhet, hogy a rezonancia állapotok nem fontosak a kémia szempontjából, ez egyáltalán nem igaz. Egyrészt a gázfázisú kémiai reakciók többségénél meghatározó fontosságú lehet ezeknek az állapotoknak a megléte, másrészt gyakran igaz, hogy molekulakomplexek rezgési-forgási állapotainak vizsgálatakor a kísérletileg észlelt átmenetek felső kvantumállapotai hosszú élettartamú rezonanciák.

Nem könnyű feladat a rezgési-forgási rezonancia állapotok kvantumkémiai számítása. Ennek egyik oka, hogy a hagyományos önadjungált Hamilton-operátorra építő formalizmus helyett nem-önadjungált kvantummechanikai formalizmust¹¹⁹ szükséges alkalmazni, másrészt a rezonancia állapotok pontos számításához szükséges PEF-ek kevés esetben állnak rendelkezésre. Amint azt 2020-ban összefoglaltuk,¹²⁰ több módszert is sikerült kidolgoznunk erre a feladatra, itt Szidarovszky Tamás munkásságát kell mindenképpen kiemelni.^{109-111,121} Nagyon valószínű, hogy a jövőben a rezgési-forgási rezonancia állapotok számítása egyre nagyobb jelentőségre fog szert tenni.



3. ábra. A MARVEL eljárás fejlesztésének és alkalmazásának idővonala 2007 és 2022 között.

8. Spektroszkópiai hálózatok

Abból a felismerésből kiindulva, hogy még a lehető legpontosabb kvantumkémiai számítások sem képesek – még a kvantumkémia negyedik korszakában sem – a nagyfelbontású mérések pontosságát megközelíteni (ez a számítási kémiai eredményeink bizonytalanságának elemzése alapján vált világossá, miután egyre pontosabb PEF-eket kezdtünk alkalmazni,²⁸ már figyelembe véve nem csak a relativisztikus,^{25,122,123} hanem a kvantumelektrodinamikai (QED, *quantum electrodynamics*) hatásokat²⁶ is), új módszert kerestem a nagyfelbontású spektroszkópiával foglalkozó kutatók által szolgáltatott nagyszámú mérési eredmény kiértékelésére. Meglátásunk szerint a lehető legjobb módja a feladat megoldásának egy új (diszkrét) matematikai eszköz, a gráf (vagy hálózat) elmélet¹²⁴ behozatala a spektroszkópiába. A spektroszkópiai hálózatokban (SN, *spectroscopic network*) a csúcsok az egyes kvantumállapotok, míg az élek az őket összekötő átmenetek. Természetesen súlyozott hálózatokat is lehet definiálni, de ez a jelen tárgyalás szempontjából kevésbé fontos lehetőség.

Az összes mérési eredményt magukban foglaló kísérleti SN-eket az jellemzi, hogy nagyszámú párhuzamos élt tartalmaznak (ez ugyanazon átmenet többszöri mérésének felel meg). Ezzel szemben a kvantumkémiai számítások nagy, de a matematikusok által egyszerűnek nevezett (többszörös élt nem tartalmazó) hálózatot adnak. Természetesen a különböző kiválasztási szabályoknak megfelelő mérési technikák akár drasztikusan eltérő topológiájú spektroszkópiai hálózatot is eredményezhetnek. Érdemes felhívni arra is a figyelmet, hogy az interdiszciplináris tudományos, szociális és kommunikációs hálózatok¹²⁴ vizsgálata kapcsán gyakran hallható fogalmak, mint például a skálafüggetlenség, a „kisvilág” tulajdonság, a csomópontok, a hálózati dinamika, az önfejlődés, a robosztusság, a támadás/hiba

tolerancia, mind-mind jellemzik a spektroszkópiai hálózatokat is, amint azt kimutattuk.¹²⁵⁻¹²⁷

A nagyfelbontású molekulárispektroszkópia hálózatelméleti szemlélete számos értelemben jelent előnyt a mért szinképek analízisekor és a spektroszkópiai adatok adatbázisba rendezésekor. Például az SN-ek (közelítő) skálafüggetlensége a kvantumállapotok között a nagyszámú éllal rendelkező csomópontok, az ún. *hub*-ok fellépését jelenti. Ez elvezet olyan új kísérletek tervezéséhez, melyek különösen hasznosak a mért SN-ek javításához és pontosításához. Továbbá, a mért és a számított SN-ek és az adatbázisok részletes összehasonlítása segít a „leggyengébb láncszemek” azonosításában, mely szintén fontos lehet az új spektroszkópiai mérések tervezésekor. A pontos spektroszkópiai adatok iránti igény a tudományos és mérnöki alkalmazások kapcsán¹²⁸ azt eredményezte, hogy a hálózati szemléletmód terjedőben van. Ezekről a lehetőségekről és az elért eredményekről is szól a következő három fejezet.

9. MARVEL

Az utóbbi 15 évben (ld. 3. ábra) Furtenbacher Tibor és Tóbiás Roland vegyészek, valamint Árendás Péter matematikus segítségével folyamatosan fejlesztett MARVEL algoritmus³⁰⁻³² alapvetően egy Flaud és munkatársai¹²⁹ által is javasolt természetes utat követ a kísérletileg mért átmeneteknek empirikus rezgési-forgási energiaszintekké történő konverziójához. A MARVEL rövidítés jelentése: *measured active rotational–vibrational energy levels*. A spektroszkópiai hálózatok elvén²⁹ alapuló MARVEL eljárást egy, a legfontosabb üvegház hatású gáz, a víz spektroszkópiájának tanulmányozására létrehozott IUPAC munkacsoport¹³⁰ igényeinek megfelelően kezdtük el fejleszteni 2007-ben.³⁰

A MARVEL eljárás nélkülözhetetlen nagy mennyiségű (akár több száz) irodalmi forrás – többnyire a mikrohullámtól

a látható tartományig terjedő – spektroszkópiai adatainak együttes feldolgozása során. Külön kihívást jelent, hogy a kísérleti bizonytalanságok sok nagyságrendnyi eltérést mutatnak, hiszen a színekpek gyakran nagyon különböző feltételek mellett kerülnek felvételre. A HITRAN2020¹²⁸ közlemény 1. ábrája támasztja alá talán legvilágosabban, hogy mennyire fontossá vált a MARVEL a spektroszkópiai adatbázisok kezelése kapcsán. A MARVEL eljárást nagyszámú két- (pl. $^{16}\text{O}_2$),¹³¹ három- (pl. a víz izotopológjai),^{130,132-135} négy- (pl. $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$)¹³⁶ és ötatomos (ketén)¹³⁷ molekula spektroszkópiai analizésére alkalmaztuk már eddig is, mint az a 3. ábrán jól látható. Más kutatócsoportok is felhasználták a MARVEL számítógépes program szabadon elérhető, online változatát spektroszkópiai adatok elemzésére.

A MARVEL eljárás a mért spektroszkópiai adatok (asszignált átmenetek) összegyűjtésével, kritikai elemzésével, selektálásával és adatbázisba rendezésével indul. A következő lépés a spektroszkópiai hálózat felépítése, mely akár nagy számú komponens is tartalmazhat. Ha sikerül a nagy mértékben hibás átmeneteket megtalálni (a hiba oka különböző lehet, elképzelhető mérési hiba, de az adatok hibás közlése, vagy hibás bevitele az adatbázisba), úgy a kísérletileg megadott átmenetek bizonytalanságának finomítása következik, míg az adatbázis önkonzisztenssé nem válik. Az eljárás végén a MARVEL algoritmus megalapozott becslést ad az átmenetek inverziója eredményeként előálló empirikus energiaszintek bizonytalanságára.

A legnagyobb vizsgált SN a földi üvegházhatásban döntő jelentőséggel bíró H_2^{16}O molekuláé.¹³⁸ Erre a molekulára több mint 300 000 átmenetet (a spektroszkópiai hálózat és a MARVEL analízis szempontjából élt) találtunk az irodalomban, melyek nagyjából 20 000 empirikus rezgési-forgási energiaszintet (hálózatelméleti szempontból csúcst) definiálnak. A kidolgozott numerikus eljárások egy ritka $300\,000 \times 300\,000$ -es mátrix inverzióját pillanatok alatt teszi lehetővé még személyi számítógépen is.³²

A MARVEL eljárás kiváló lehetőséget biztosít középiskolások bevonására a kutatómunkába. Ez Magyarországon az O_2 ¹³¹ és a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ ¹³⁹ molekulákra, míg Nagy-Britanniában számos molekula esetében történt meg.¹⁴⁰

10. Kémiai adatbázisok

Természetes környezetünk minél pontosabb megértése alapvető fontosságú az emberiség előtt álló kihívásokra adható megoldási javaslatok kidolgozása szempontjából. Kevés olyan kísérleti technika van, mely hasonló mennyiségű és minőségű információval segítette ezt a megértést, mint az atom- és legfőképpen a molekulaszpektroszkópia. A spektroszkópiai adatok rendkívül fontosak egy sor alap és alkalmazott kutatási, valamint mérnöki szakterületen. Ilyen a bolygók és exobolygók légkörének tanulmányozása, az égési folyamatok nyomon követése, a földi üvegházhatás megértése, de a világegyetem és az élet kialakulásával kap-

csolatos számos kérdés megválaszolása is nagyfelbontású spektroszkópiai adatokon alapul.

A tudományos és mérnöki igények kielégítésére számos spektroszkópiai adatbázist fejlesztettek ki, többnyire nemzetközi együttműködésben. Az adatbázisok és a kapcsolódó információs rendszerek közül minden kétséget kizáróan kiemelkedik a HITRAN (*high resolution transmission molecular absorption database*),¹²⁸ melynek fejlesztéséhez az utóbbi 10 évben csoportunk is aktívan hozzájárult, legfőképpen a nagyfelbontású kísérleti spektroszkópiai adatoknak a MARVEL algoritmus segítségével történő validálásával és az eredmények közzétételével.

Természetesen jelentős számban létezik nem spektroszkópiai adatokat tartalmazó adatbázis (pl. kinetikai és termokémiai) is, ezekre hely hiányában nem térek ki. Ugyanakkor szeretném megemlíteni a Turányi Tamással közösen gondozott ReSpecTh adatbázist (<http://www.respecth.hu>), mely jelentős mennyiségű, megfelelő bizonytalansággal ellátott, validált kinetikai, termokémiai és spektroszkópiai adatot tartalmaz.

11. Precíziós molekulaszpektroszkópia

A 2020-as évek során kutatásaink egyik fontos fejleménye a precíziós spektroszkópia előtérbe kerülése. A kifelbontású színekpekben az egyes sávok pozícióinak pontossága nemigen haladja meg a 10^{-1} cm^{-1} -t. A jóval pontosabb nagyfelbontású spektroszkópia¹⁴¹ esetében a Doppler-kiszéledés miatt a mért vonalak pozíciójának meghatározása az infravörös tartományban nehezen lehet pontosabb, mint $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Ugyanakkor a precíziós spektroszkópiai mérések pontossága gyakran megközelíti a $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ -t (ez felel meg 1 kHz-nek). A sávközép ilyen pontosságú meghatározása optikai spektroszkópiai technikák segítségével új megközelítést igényel: lineáris helyett nemlineáris spektroszkópiát.¹⁴¹

A precíziós spektroszkópiai mérések időigénye meglehetősen nagy, ez minden egyes átmenetre akár több órát is kitehet, főleg, ha a mérési körülményeknek (pl. a nyomás) az átmenetek helyére gyakorolt hatását is ki akarjuk küszöbölni. Így nagyon fontos, hogy a lehető legkisebb számban kelljen elvégezni a méréseket, és egyben ezek a lehető legfontosabb információt hordozzák, például az adott molekula spektroszkópiai adatbázisának fejlesztését szem előtt tartva. A precíziós spektroszkópia számára dolgoztuk ki az ún. SNAPS (*spectroscopic network assisted precision spectroscopy*) eljárást,¹⁴² mely a kísérlettervezésben, a mérendő vonalak kiválasztásában és validálásában is meghatározó szerephez juttatja a spektroszkópiai hálózatos megközelítést. A SNAPS eljárás lényege a következőképpen foglalható össze. A SNAPS eljárás (a) a leginkább hasznos és a mérési körülmények által megengedett „cél” átmenetek kiválasztásával és adatbázisba rendezésével kezdődik, (b) a cél átmenetek mérésével, validálásával, majd pontosságuk meghatározásával folytatódik, utóbbi kettő esetben a

spektroszkópiai hálózatok elmélete egyes elemei jelentenek segítséget, és (c) végezetül sor kerül a rendkívüli mérési pontosságnak a származtatott (empirikus) energiaszintekre – és így a segítségükkel jósolható empirikus átmenetekre – történő átvitelére.

A SNAPS eljárás segítségével több száz átmenetet sikerült megmérni kHz pontossággal a víz egyes izotopológjaira (H_2^{16}O ,^{142,143} H_2^{18}O ¹⁴⁴ és HD^{16}O ¹⁴⁵). A nemlineáris spektroszkópiai mérések egyik különlegessége, hogy az optikai tartományban (jellemzően 7000 cm^{-1} környékén) végzett mérések (és a SNAPS algoritmus) segítségével tisztán forgási energiákat lehet rendkívül pontosan meghatározni. Fontos eredményünk, hogy az elmélet és a kísérlet kombinálásával az *orto*- H_2^{16}O és *ortho*- H_2^{18}O spektroszkópiai hálózat komponensek legalacsonyabb energiájú állapotának abszolút energiáját sikerült minden eddiginél pontosabban meghatározni. Kevés kétségem van afelől, hogy a precíziós spektroszkópia már a közeljövőben jelentős szerephez fog jutni a spektroszkópiai adatbázisok javítása kapcsán és nemsokára sokkal gyorsabb mérési lehetőségeket fognak kidolgozni a kísérleti szakemberek.

12. Összefoglalás és következtetések

Lehetetlen vállalkozás röviden összefoglalni több mint 40 év és közel 300 tudományos közlemény legfontosabb kutatási eredményeit, történjen ez a kvantumkémia első, második, harmadik vagy negyedik korszakában. Ezért a kvantumkémia negyedik korszakában elért eredményeim összefoglalására nem is teszek kísérletet. Jelen közlemény fejezeteinek címei, valamint az 1. ábra azt mindenestre jól mutatják, hogy a kémia mely területein tevékenykedtem aktívan, míg a 3. és 4. táblázatok a legfontosabb kutatási eredményeket tartalmazzák. Az elért eredmények összegzése helyett álljon itt egy olyan lista, amely azt tekinti át, hogy milyen megnevezésekkel és rövidítésekkel sikerült gazdagítani a kémiai szakirodalmat (ABC sorrendben, egyes esetekben a rövidítések feloldásával): zárójel jelölés technika (*brace notation*),³³ fókuszpont analízis (FPA, *focal-point analysis*),²² dominó alagúthatás,¹⁴⁶ DEWE,¹⁰⁶ DOPI,⁹⁰ D²FOPI,¹⁰² ECART (*energy conservation analysis of rovibronic transitions*),¹⁴⁷ GENIUSH,¹⁰³ HEAT (*high accuracy extrapolated ab initio thermochemistry*),³⁶ HTP⁴² (*Hartmann–Tran profile*) sávalak, kvázisztrukturalitás,¹⁹ MARVEL,³¹ MOLIM (<http://www.cost-molim.eu/>), NMD (*normal-mode decomposition*),¹⁴⁸ RAB (*rovibrational Aharonov–Bohm*) effektus,²¹ ReSpecTh (<https://respecth.elte.hu/>), RRD (*rigid-rotor decomposition*),¹⁴⁸ SHOC (*scaled higher-order correlation*) energiák,¹⁴⁹ SN²⁹ és SNAPS.¹⁴²

Fontosnak érzem azt is rögzíteni, hogy miért igazán szép az elméleti kémia, miért különösen érdekes és érdemes ezzel a tudományterülettel foglalkozni. A magam számára megfogalmazott öt legfontosabb okot sorolom fel a következőkben, rövid magyarázatot is fűzve a leírtakhoz. (1) Mert segít valóban alapvető tudományos kérdések megválaszolásában, ideális esetben a kísérleti kémiával történő

egyenrangú együttműködés keretében. Ilyen alapvető kérdés például (a) a világegyetem kialakulása és fejlődése, (b) az élet eredete, és (c) egyedül vagyunk-e az ismert univerzumban. A felvetett kérdésekhez kapcsolódó tudományos vizsgálatok egyik fontos kísérleti eszköze az ún. asztrospektroszkópia, melyre különösen igaz, hogy a kísérleti eredmények kiértékelése számítások nélkül – az extrém körülmények és környezeti hatások miatt – szinte elképzelhetetlen. (2) Mert eszköztára, mely a folytonos, a diszkrét és a numerikus matematikán alapul, felettébb változatos területeken alkalmazható. A folytonos matematikán az analízist és a kalkuluszt kell érteni, ezek az eszközök különösen nélkülözhetetlenek, hiszen a kvantummechanika alapegyenletei differenciálegyenletek. A diszkrét matematika alapvetően a gráf és a hálózatelméletet jelenti. A hálózatelmélet sok nem természettudományos területen vált fontossá az utóbbi időkben (pl. szociológia), de a természettudományokban – beleértve a kémiát – is egyre nélkülözhetetlenebbé kezd válni. A numerikus matematika eszköztára a (szuper) számítógépek használatához szükséges, s nélkülözhetetlen például az elméleti kémia különböző modelljeihez kapcsolódó differenciálegyenletek hatékony megoldásakor. (3) Mert az elméleti kémiában a hangsúly a módszerfejlesztésen, a közelítések, algoritmusok és programok fejlesztésén van és csak másodsorban az alkalmazásokon. A módszerfejlesztéshez alapvetően szükséges az addig elért eredmények megértése, hiszen enélkül felfedező kutatást nem lehet folytatni. Kiemelt a fejlesztés szerepe is, hiszen a kutatás lényegi eleme az újdonság keresése. Ugyanakkor nem kizárt az alkalmazás, például adatok generálása sem. Amennyiben a számolt adatok kapcsán kiderül egy nem várt érdekesség, úgy ez akár új elmélet, vagy új módszerek kifejlesztéséhez is vezethet. (4) Mert a kvantitatív eredmények számítása mellett lehetőség van új modellekkel az adatok értelmezését segíteni. Az adatok gyűjtésével kapcsolatban érdemes emlékezni arra, hogy mit is mondott Henri Poincaré a tényekről és a tudományról: „A tudományt tényekből, míg a házat téglákból építjük fel; mindazonáltal a tények gyűjteménye önmagában még nem tudomány, mint ahogy egy rakás téglá sem ház még.” (5) Mert az elméleti kémia számos elméletet tartalmaz és csupán egy – bár meghatározó – része a kvantumkémia. Ezzel az állítással kapcsolatban is érdemes elgondolkozni azon, hogy mi a kvantumkémia. Ahogy az az Előszóban már említésre került, érdekes módon nincs ebben széleskörű konszenzus még a tudományterület művelői körében sem. Az én válaszom az, hogy a kvantumkémia a kvantummechanika alkalmazása kémiai rendszerekre, mondjuk molekulákra, melyek különböző atommagokból és elektronokból épülnek fel. Ezen elemi részecskék mozgását a kvantummechanika egyenletei határozzák meg. A praktikus számításokhoz több közelítéssel is kell élnünk, a közelítések által meghatározott korlátok megismerése pedig érdekes kihívás. Meghatározó fontosságú annak elfogadása és megértése, hogy az adott kísérlet és a kísérleti pontosság határozza meg, hogy milyen közelítések alkalmazása megengedhető. Kémiai szempontból többnyire megengedett a magok és elektronok mozgásának szétválasztása (az ún. Born–Oppenheimer közelítés), valamint a részecskék kö-

zött csupán az elektromágneses kölcsönhatás figyelembe vétele. Világos módon az elméleti kémia egyik fő feladata kémiai modellek felállítása és egyben a meglévő és az új modellek határainak megértése és folyamatos feszegetése.

Meggyőződésem, hogy rendkívül jelentős lehetőségek állnak az elméleti kémia és az elméleti kémikusok előtt. Még az is könnyen elképzelhető, hogy olyan tények látnak napvilágot, melyek alapvetően fogják megkérdőjelezni a jelenlegi relativisztikus kvantummechanikai alapokat (az elmélet megkérdőjelezhetetlen sikere az eddigi mérési eredmények értelmezésében nem jelenti azt, hogy az minden értelemben korrekt is). De még ha ez nem is fog rövid távon bekövetkezni, akkor is óriási lehetőségek vannak az elméleti kémia eszköztárának további fejlesztésében, valamint ezek alkalmazásában a centrális természettudomány, a kémia számos meghatározó területén.

Köszönetnyilvánítás

A szerző hálás az összes, az itt megemlített és az itt meg nem említett közös publikáció hazai és külföldi társszerzőjének. Külön szeretné kiemelni a magyar doktoranduszokat, akiknek áldozatos, hatékony és elkötelezett tevékenysége nélkül nem valósulhattak volna meg a kutatások és nem születtek volna meg az elért eredmények. A hazai és a nemzetközi kutatásokat nagy számú szervezet támogatta. Az utóbbi évtized hazai kutatásainak pénzügyi támogatásáért köszönet illeti az MTA-t, valamint a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalt (legújabbban a K138233 sz. projekt keretében).

Hivatkozások

- Parr, R. G.; Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications: Oxford, **1994**. ISBN 0-19-509276-7
- Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys. (Berlin)* **1927**, *84*, 457-484.
<https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- Richards, G. *Nature* **1979**, *278*, 507.
<https://doi.org/10.1038/278507a0>
- Schaefer III, H. F. *Science* **1986**, *231*, 1100-1107.
<https://doi.org/10.1126/science.231.4742.1100>
- Schaefer III, H. F. *Chimia* **1989**, *43*, 1-3.
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Czakó, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1085-1106.
<https://doi.org/10.1039/C1CP21830A>
- Wilson Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw Hill: New York, **1955**. ISBN 978-0486639413
- Kroto, H. W. *Molecular Rotation Spectra*, Dover: New York, **1992**. ISBN 978-0486672595
- Nielsen, H. H. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 90-136.
<https://doi.org/10.1103/revmodphys.23.90>
- Wigner, E. P. *Comm. Pure Appl. Math.* **1960**, *13*, 1.
- Császár, A.; Jicsinszky, L.; Turányi, T. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, *18*, 65-71.
<https://doi.org/10.1007/bf02065139>
- Császár, A.; Érdi, P.; Jicsinszky, L.; Tóth, J.; Turányi, T. Z. *Phys. Chem.* **1983**, *264*, 449-463.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1983-26456>
- Gonzales, J. M.; Pak, C.; Cox, R. S.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F.; Császár, A. G.; Tarczay, G. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2173-2192.
<https://doi.org/10.1002/chem.200204408>
- Szabó, I.; Császár, A. G.; Czakó, G. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4362.
<https://doi.org/10.1039/c3sc52157e>
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2550-2560.
<https://doi.org/10.1021/ja00504a009>
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J. E.; Vargha, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7037-7047.
<https://doi.org/10.1021/ja00362a005>
- Rinaldi, D. *Comput. Chem.* **1976**, *1*, 109.
- Mayer, I.; Révész, M. *Comput. Chem.* **1982**, *6*, 153.
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Sarka, J. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2020**, *10*, e1432.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1432>
- Fábri, C.; Császár, A. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 16913-16917.
<https://doi.org/10.1039/C8CP03019G>
- Rawlinson, J. I.; Fábri, C.; Császár, A. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 24154-24164.
<https://doi.org/10.1039/d1cp03358a>
- Allen, W. D.; East, A. L. L.; Császár, A. G. in *Structures and Conformations of Nonrigid Molecules*, ed. Laane, J.; Dakkouri, M.; van der Veken, B.; Oberhammer, H., Kluwer: Dordrecht, **1993**, pp. 343-373.
- Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751-9764.
<https://doi.org/10.1063/1.476449>
- Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2746-2748.
<https://doi.org/10.1063/1.471008>
- Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopper, W.; Quiney, H. M. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1769-1794.
<https://doi.org/10.1080/00268970110073907>
- Pyykkö, P.; Dyall, K. G.; Császár, A. G.; Tarczay, G.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 024502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.63.024502>
- Hobson, S. L.; Valeev, E. F.; Császár, A. G.; Stanton, J. F. *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 1153-1159.
<https://doi.org/10.1080/00268970902780262>
- Polyansky, O. L.; Császár, A. G.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Barletta, P.; Tennyson, J.; Schwenke, D. W.; Knowles, P. J. *Science* **2003**, *299*, 539-542.
<https://doi.org/10.1126/science.1079558>
- Császár, A. G.; Furtenbacher, T. *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *266*, 99-103.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.03.031>
- Császár, A. G.; Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Mátyus, E. *Annu. Rep. Comput. Chem.* **2007**, *3*, 155-176.
[https://doi.org/10.1016/S1574-1400\(07\)03009-5](https://doi.org/10.1016/S1574-1400(07)03009-5)
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *245*, 115-125.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.07.005>
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2012**, *113*, 929-935.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.01.005>
- Allen, W. D.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2983-3015.
<https://doi.org/10.1063/1.464127>

34. Allen, W. D.; Császár, A. G.; Szalay, V.; Mills, I. M. *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 1213-1221.
<https://doi.org/10.1080/002689796173138>
35. Gordon, I. E.; Rothman, L. S.; Hill, C.; Kochanov, R. V.; Tan, Y.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Boudon, V.; Campargue, A.; Chance, K. V.; Drouin, B. J.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Jacquemart, D.; Perevalov, V. I.; Perrin, A.; Shine, K. P.; Smith, M.-A. H.; Tennyson, J.; Toon, G. C.; Tran, H.; Tyuterev, V. G.; Barbe, A.; Császár, A. G.; Devi, V. M.; Furtenbacher, T.; Harrison, J. J.; Hartmann, J.-M.; Jolly, A.; Johnson, T. J.; Karman, T.; Kleiner, I.; Kyuberis, A. A.; Loos, J.; Lyulin, O. M.; Massie, S. T.; Mikhailenko, S. N.; Moazzen-Ahmadi, N.; Müller, H. S. P.; Naumenko, O. V.; Nikitin, A. V.; Polyansky, O. L.; Rey, M.; Rotger, M.; Sharpe, S. W.; Sung, K.; Starikova, E.; Tashkun, S. A.; vander Auwera, J.; Wagner, G.; Wilzewski, J.; Wcislo, P.; Yu, S.; J. Zak, E. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2017**, *203*, 3-69.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>
36. Tajti, A.; Szalay, P. G.; Császár, A. G.; Kállay, M.; Gauss, J.; Valeev, E. F.; Flowers, B. A.; Vázquez, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599-11613.
<https://doi.org/10.1063/1.1811608>
37. Császár, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9568-9575.
<https://doi.org/10.1021/ja00050a041>
38. Bomble, Y. J.; J. Vázquez, J.; Kállay, M.; Michauk, C.; Szalay, P. G.; Császár, A. G.; Gauss, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 064108.
<https://doi.org/10.1063/1.2206789>
39. Ruscic, B.; Boggs, J. E.; Burcat, A.; Császár, A. G.; Demaison, J.; Janoschek, R.; Martin, J. M. L.; Morton, M. L.; Rossi, M. J.; Stanton, J. F.; Szalay, P. G.; Westmoreland, P. R.; Zabel, F.; Bérces, T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34*, 573-656.
<https://doi.org/10.1063/1.1724828>
40. Allen, W. D.; Yamaguchi, Y.; Császár, A. G.; Clabo Jr., D. A.; Remington, R. B.; Schaefer III, H. F. *Chem. Phys.* **1990**, *145*, 427-466.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(90\)87051-C](https://doi.org/10.1016/0301-0104(90)87051-C)
41. Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Pickard, F. C.; Simmonett, A. C.; Allen, W. D.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *Nature* **2008**, *453*, 906-909.
<https://doi.org/10.1038/nature07010>
42. Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Lisak, D.; Naumenko, O. V.; Rothman, L. S.; Tran, H.; Zobov, N. F.; Buldyreva, J.; Boone, C. D.; Vizia, M. D. D.; Gianfrani, L.; Hartmann, J.-M.; McPheat, R.; Weidmann, D.; Murray, J.; Ngo, N. H.; Polyansky, O. L. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 71-83.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-5012>
43. Császár, A.; Hedberg, L.; Hedberg, K.; Ludwig, E. G.; Ashe, A. *J. Organomet.* **1986**, *5*, 2257-2259.
<https://doi.org/10.1021/om00142a014>
44. Császár, A. G.; Hedberg, K.; Terjeson, R. J.; Gard, G. L. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 955-958.
<https://doi.org/10.1021/ic00253a037>
45. Császár, A. G.; Hedberg, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3525-3531.
<https://doi.org/10.1021/j100372a031>
46. Császár, A. G.; Hedberg, L.; Hedberg, K.; Burns, R. C.; Wen, A. T.; McGlinchey, M. *J. Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1371-1376.
<https://doi.org/10.1021/ic00006a038>
47. Xu, L. W.; Klausner, M. E.; Andrews, A. M.; Kuczkowski, R. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10346-10348.
<https://doi.org/10.1021/j100142a013>
48. Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2002-2007.
<https://doi.org/10.1021/jp036124q>
49. Wlodarczak, G.; Burie, J.; Demaison, J.; Vormann, K.; Császár, A. G. *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *134*, 297-304.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(89\)90316-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(89)90316-0)
50. Wlodarczak, G.; Demaison, J.; Heineking, N.; Császár, A. G. *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *167*, 239-247.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1231>
51. Bogey, M.; Bolvin, H.; Cordonnier, M.; Demuyneck, C.; Destombes, J. L.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8614-8624.
<https://doi.org/10.1063/1.466715>
52. Bailleux, S.; Bogey, M.; Demuyneck, C.; Destombes, J.-L.; Liu, Y.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8317-8326.
<https://doi.org/10.1063/1.475033>
53. Demaison, J.; Boggs, J. E.; Császár, A. G. (Eds.), *Equilibrium Molecular Structures*, CRC Press: Boca Raton, 2011.
<https://doi.org/10.1201/b10374>
54. Pulay, P.; Meyer, W.; Boggs, J. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5077-5085.
<https://doi.org/10.1063/1.435626>
55. Császár, A. G. in *Equilibrium Molecular Structures*, eds. Demaison, J.; Boggs, J. E.; Császár, A. G., CRC Press: Boca Raton, **2011**, pp. 233-262.
<https://doi.org/10.1201/b10374>
56. Czakó, G.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11665-11678.
<https://doi.org/10.1021/jp902690k>
57. Szabó, I.; Fábri, C.; Czakó, G.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4356-4362.
<https://doi.org/10.1021/jp211802y>
58. Császár, A. G. *J. Mol. Struct.* **1995**, *346*, 141-152.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(94\)09017-J](https://doi.org/10.1016/0022-2860(94)09017-J)
59. Kasalová, V.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F.; Czinki, E.; Császár, A. G. *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 1373-1383.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20680>
60. Császár, A. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3541-3551.
<https://doi.org/10.1021/jp9533640>
61. Jaeger, H. M.; Schaefer, H. F.; Demaison, J.; Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Theor. Comput.* **2010**, *6*, 3066-3078.
<https://doi.org/10.1021/ct1000236>
62. Czinki, E.; Császár, A. G. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1008-1019.
<https://doi.org/10.1002/chem.200390103>
63. Allen, W. D.; Czinki, E.; Császár, A. G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4512-4517.
<https://doi.org/10.1002/chem.200400112>
64. Szidarovszky, T.; Czakó, G.; Császár, A. G. *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 761-775.
<https://doi.org/10.1080/00268970802616350>
65. Wilke, J. J.; Lind, M. C.; Schaefer, H. F.; Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Theor. Comput.* **2009**, *5*, 1511-1523.
<https://doi.org/10.1021/ct900005c>
66. (a) Perczel, A.; Farkas, Ö.; Csizmadia, I. G.; Császár, A. G. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1120-1130.
<https://doi.org/10.1139/v97-134>
(b) Jákl, I.; Perczel, A.; Farkas, Ö.; Császár, A. G.; Sosa, C.; Csizmadia, I. G. *J. Comp. Chem.* **2000**, *21*, 626-655.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(200006\)21:8%3C626::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(200006)21:8%3C626::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-P)
(c) Hudáky, P.; Jákl, I.; Császár, A. G.; Perczel, A. *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 732-751.
<https://doi.org/10.1002/jcc.1040>
67. Császár, A. G.; Perczel, A. *Progr. Biophys. Mol. Bio.* **1999**, *71*, 243-309.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6107\(98\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6107(98)00031-5)

68. (a) Perczel, A.; Császár, A. G. *J. Comp. Chem.* **2000**, *21*, 882-900.
[https://doi.org/10.1002/1096-987x\(20000730\)21:10<882::aid-jcc6>3.0.co;2-a](https://doi.org/10.1002/1096-987x(20000730)21:10<882::aid-jcc6>3.0.co;2-a)
 (b) Perczel, A.; Császár, A. G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1069-1083.
[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010302\)7:5%3C1069::AID-CHEM1069%3E3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010302)7:5%3C1069::AID-CHEM1069%3E3.0.CO;2-U)
 (c) Perczel, A.; Császár, A. G. *Eur. Phys. J. D* **2002**, *20*, 513-530.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2002-00157-4>
69. Czinki, E.; Császár, A. G.; Perczel, A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1182-1191.
<https://doi.org/10.1002/chem.200390135>
70. Császár, A. G.; Császár, A. G. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *675*, 107-116.
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2003.12.034>
71. Czinki, E.; Császár, A. G.; Magyarfalvi, G.; Schreiner, P. R.; Allen, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1568-1577.
<https://doi.org/10.1021/ja065461k>
72. Császár, A. G.; Fábri, C.; Rawlinson, J. I. *Magy. Kém. Foly.* **2022**, *128*, 123-129.
<https://doi.org/10.24100/MKF.2022.03-4.123>
73. Bunker, P. R.; Jensen, P. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press: Ottawa, **2006**. ISBN ISBN 0-660-19628-X
74. Fábri, C.; Quack, M.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 134101.
<https://doi.org/10.1063/1.4990297>
75. Chung, H.-K.; Braams, B. J.; Bartschat, K.; Császár, A. G.; Drake, G. W. F.; Kirchner, T.; Kokoouline, V.; Tennyson, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, *49*, 363002.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/36/363002>
76. Császár, A. G.; Tarczay, G.; Leininger, M. L.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Allen, W. D. in *Spectroscopy from Space*, eds. Demaison, J.; Sarka, K.; Cohen, E. A., Kluwer: Dordrecht, **2001**, pp. 317-339.
77. Furtenbacher, T.; Szidarovszky, T.; Mátyus, E.; Fábri, C.; Császár, A. G. *J. Chem. Theor. Comput.* **2013**, *9*, 5471-5478.
<https://doi.org/10.1021/ct4004355>
78. Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; Laszewski, G. V.; Bittner, S. J.; Nijssure, S. G.; Amin, K. A.; Minkoff, M.; Wagner, A. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9979-9997.
<https://doi.org/10.1021/jp047912y>
79. Császár, A. G.; Leininger, M.; Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10631-10642.
<https://doi.org/10.1063/1.1573180>
80. Fogarasi, G.; Császár, A. G. *Spectrochim. Acta A* **1988**, *44*, 1067-1077.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(88\)80074-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(88)80074-6)
81. Császár, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 361-368.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87059-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87059-9)
82. Császár, A. G.; Fogarasi, G.; Boggs, J. E. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7644-7651.
<https://doi.org/10.1021/j100359a023>
83. Császár, A. G.; Fogarasi, G. *Spectrochim. Acta A* **1989**, *45*, 845-854.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80222-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80222-3)
84. Allen, W. D.; Császár, A. G.; Horner, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6834-6849.
<https://doi.org/10.1021/ja00043a032>
85. Schultz, G.; Nagy, T.; Portalone, G.; Ramondo, F.; Hargittai, I.; Domenicano, A. *Struct. Chem.* **1993**, *4*, 183-190.
<https://doi.org/10.1007/bf00679344>
86. Demaison, J.; Rudolph, H. D.; Császár, A. G. *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 1539-1562.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2013.793843>
87. Rudolph, H. D.; Demaison, J.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12969-12982.
<https://doi.org/10.1021/jp408208s>
88. Császár, A. G. in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, eds. Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer III, H. F.; Schreiner, P. R., Wiley: Chichester, **1998**, pp. 13-30.
89. Császár, A. G. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 273-289.
<https://doi.org/10.1002/wcms.75>
90. Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Szalay, V. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2411-2423.
<https://doi.org/10.1080/0026897042000274991>
91. Császár, A. G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7898-7904.
<https://doi.org/10.1021/j100199a015>
92. (a) Császár, A. G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8823-8826.
<https://doi.org/10.1021/j100087a001>
 (b) Császár, A. G.; Mills, I. M. *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53A*, 1101-1122.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00020-6)
93. Császár, A. G.; Szalay, V. *Molekularenergéek elméleti vizsgálata*, Akadémiai Kiadó: Budapest, **1998**.
94. Harris, D. O.; Engerholm, G. G.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1515-1517.
<https://doi.org/10.1063/1.1696963>
95. Light, J. C.; Carrington, T. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *114*, 263-310.
<https://doi.org/10.1002/9780470141731.ch4>
96. Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 154115.
<https://doi.org/10.1063/1.2358979>
97. Szalay, V.; Czakó, G.; Nagy, Á.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10512-10518.
<https://doi.org/10.1063/1.1621619>
98. Czakó, G.; Szalay, V.; Császár, A. G.; Furtenbacher, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 024101.
<https://doi.org/10.1063/1.1827594>
99. Czakó, G.; Szalay, V.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 014110.
<https://doi.org/10.1063/1.2141947>
100. Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Barletta, P.; Császár, A. G.; Szalay, V.; Sutcliffe, B. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3407-3415.
<https://doi.org/10.1039/b701911d>
101. Szalay, V.; Szidarovszky, T.; Czakó, G.; Császár, A. G. *J. Math. Chem.* **2012**, *50*, 636-651.
<https://doi.org/10.1007/s10910-011-9843-2>
102. Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Czakó, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8373-8386.
<https://doi.org/10.1039/c001124j>
103. Mátyus, E.; Czakó, G.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134112.
<https://doi.org/10.1063/1.3076742>
104. Fábri, C.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074105.
<https://doi.org/10.1063/1.3533950>
105. Lanczos, C. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1950**, *45*, 255-282.
<https://doi.org/10.6028/jres.045.026>
106. Mátyus, E.; Czakó, G.; Sutcliffe, B. T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 084102.
<https://doi.org/10.1063/1.2756518>
107. Fábri, C.; Sarka, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 051101.
<https://doi.org/10.1063/1.4864360>
108. Sarka, J.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Lin, Z.; McCoy, A. B. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 1873-1883.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1020074>
109. Papp, D.; Sarka, J.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Mátyus, E.; Hochlaf, M.; Stoecklin, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 8152-8160.
<https://doi.org/10.1039/C6CP07731E>

110. Papp, D.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 094106.
<https://doi.org/10.1063/1.5000680>
111. Simkó, I.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G. *J. Chem. Theor. Comput.* **2019**, *15*, 4156-4169.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00314>
112. Császár, A. G.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3962-3967.
<https://doi.org/10.1063/1.468524>
113. Császár, A. G.; Handy, N. C. *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 959-979.
<https://doi.org/10.1080/00268979500102521>
114. Fábri, C.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *Spectrochim. Acta A* **2014**, *119*, 84-89.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.03.090>
115. Louck, J. D.; Galbraith, H. W. *Rev. Mod. Phys.* **1976**, *48*, 69-106.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.48.69>
116. Sarka, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 154309.
<https://doi.org/10.1063/1.4946808>
117. Longuet-Higgins, H. C. *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 445-460.
<https://doi.org/10.1080/00268976300100501>
118. Sarka, J.; Császár, A. G.; Althorpe, S. C.; Wales, D. J.; Mátyus, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22816-22826.
<https://doi.org/10.1039/C6CP03062A>
119. Moiseyev, N. *Non-Hermitian Quantum Mechanics*, Cambridge University Press: Cambridge, **2011**.
120. Császár, A. G.; Simkó, I.; Szidarovszky, T.; Groenenboom, G. C.; Karman, T.; van der Avoird, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 15081-15104.
<https://doi.org/10.1039/D0CP00960A>
121. Papp, D.; Császár, A. G.; Yamanouchi, K.; Szidarovszky, T. *J. Chem. Theor. Comput.* **2018**, *14*, 1523-1533.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b01136>
122. Császár, A. G.; Kain, J. S.; Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 317-323.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00697-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00697-6)
123. Quiney, H. M.; Barletta, P.; Tarczay, G.; Császár, A. G.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 413-420.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00784-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00784-9)
124. Newman, M. E. J. *Networks*, Oxford University Press: Oxford, **2010**.
125. Furtenbacher, T.; Árendás, P.; Mellau, G.; Császár, A. G. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4654.
<https://doi.org/10.1038/srep04654>
126. Árendás, P.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Math. Chem.* **2016**, *54*, 806-822.
<https://doi.org/10.1007/s10910-016-0591-1>
127. Császár, A. G.; Furtenbacher, T.; Árendás, P. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8949-8969.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02293>
128. Gordon, I. E.; Rothman, L. S.; Hargreaves, R. J.; Hashemi, R.; Karlovets, E. V.; Skinner, F. M.; Conway, E. K.; Hill, C.; Kochanov, R. V.; Tan, Y.; Weislo, P.; Finenko, A. A.; Nelson, K.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Boudon, V.; Campargue, A.; Chance, K. V.; Coustenis, A.; Drouin, B. J.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Jacquemart, D.; Mlawer, E. J.; Nikitin, A. V.; Perevalov, V. I.; Rotger, M.; Tennyson, J.; Toon, G. C.; Tran, H.; Tyuterev, V. G.; Adkins, E. M.; Baker, A.; Barbe, A.; Cane, E.; Császár, A. G.; Dudaryonok, A.; Egorov, O.; Fleisher, A. J.; Fleurbaey, H.; Foltynowicz, A.; Furtenbacher, T.; Harrison, J. J.; Hartmann, J.; Horneman, V.; Huang, X.; Karman, T.; Karns, J.; Kassi, S.; Kleiner, I.; Kofman, V.; Kwabia-Tchana, F.; Lavrentieva, N. N.; Lee, T. J.; Long, D. A.; Lukashchanskaya, A. A.; Lyulin, O. M.; Makhnev, V. Y.; Matt, W.; Massie, S. T.; Melosso, M.; Mikhailenko, S. N.; Mondelain, D.; Müller, H. S. P.; Naumenko, O. V.; Perrin, A.; Polyansky, O. L.; Raddaoui, E.; Raston, P. L.; Reed, Z. D.; Rey, M.; Richard, C.; Tóbiás, R.; Sadiek, I.; Schwenke, D. W.; Starikova, E.; Sung, K.; Tamassia, F.; Tashkun, S. A.; Vander Auwera, J.; Vasilenko, I. A.; Vigasin, A. A.; Villanueva, G. L.; Vispoel, B.; Wagner, G.; Yachmenev, A.; Yurchenko, S. N. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2022**, *277*, 107949.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>
129. Flaud, J.-M.; Camy-Peyret, C.; Maillard, J. P. *Mol. Phys.* **1976**, *32*, 499-521.
<https://doi.org/10.1080/00268977600103251>
130. Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Carleer, M. R.; Császár, A. G.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Jenouvrier, A.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Toth, R. A.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Daumont, L.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Mikhailenko, S. N.; Shirin, S. V. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2009**, *110*, 573-596.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.014>
131. Furtenbacher, T.; Horváth, M.; Koller, D.; Sólyom, P.; Balogh, A.; Balogh, I.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2019**, *48*, 023101.
<https://doi.org/10.1063/1.5083135>
132. Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Toth, R. A.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Fally, S.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Hu, S.-M.; Mikhailenko, S. N.; Voronin, B. A. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2010**, *110*, 2160-2184.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.06.012>
133. Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Al-Derzi, A. R.; Fábri, C.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Lodi, L.; Mizus, I. I. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2013**, *117*, 29-80.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.10.002>
134. Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Dénes, N.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Hu, S.-M.; Szidarovszky, T.; Vasilenko, I. A. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2014**, *117*, 93-108.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.03.019>
135. Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 71-83.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-5012>
136. Chubb, K. L.; Joseph, M.; Franklin, J.; Choudhury, N.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Gaspard, G.; Oguoko, P.; Kelly, A.; Yurchenko, S. N.; Tennyson, J.; Sousa-Silva, C. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2018**, *204*, 42-55.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.08.018>
137. Fábri, C.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Nemes, L.; Mihály, B.; Zoltáni, T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094307.
<https://doi.org/10.1063/1.3625404>
138. Furtenbacher, T.; Tóbiás, R.; Tennyson, J.; Polyansky, O. L.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2020**, *49*, 033101.
<https://doi.org/10.1063/5.0008253>
139. Rácsai, B.; Furtenbacher, T.; Fusina, L.; Di Lonardo, G.; Császár, A. G. *J. Mol. Spectrosc.* **2022**, *384*, 111561.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111561>

140. Sousa-Silva, C.; McKemmish, L. K.; Chubb, K. L.; Gorman, M. N.; Baker, J. S.; Barton, E. J.; Rivlin, T.; Tennyson, J. *Phys. Educ.* **2017**, *53*, 015020.
<https://doi.org/10.1088/1361-6552/aa8f2a>
141. Merkt, F.; Quack, M. in *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, eds. Quack, M.; Merkt, F., Wiley: Chichester, **2011**, pp. 1–55.
142. Tóbiás, R.; Furtenbacher, T.; Simkó, I.; Császár, A. G.; Diouf, M. L.; Cozijn, F. M. J.; Staa, J. M. A.; Salumbides, E. J.; Ubachs, W. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1708.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15430-6>
143. Diouf, M. L.; Tóbiás, R.; van der Schaaf, T. S.; Cozijn, F. M. J.; Salumbides, E. J.; Császár, A. G.; Ubachs, W. *Mol. Phys.* **2022**, *120*, e2050430.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2050430>
144. Diouf, M. L.; Tóbiás, R.; Simkó, I.; Cozijn, F. M. J.; Salumbides, E. J.; Ubachs, W.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2021**, *50*, 023106.
<https://doi.org/10.1063/5.0052744>
145. Diouf, M. L.; Tóbiás, R.; Cozijn, F. M. J.; Salumbides, E. J.; Fábri, C.; Puzzarini, C.; Császár, A. G.; Ubachs, W. *Opt. Expr.* **2022**, *30*, 46040–46059.
<https://doi.org/10.1364/OE.474525>
146. Schreiner, P. R.; Wagner, J. P.; Reisenauer, H. P.; Gerbig, D.; Ley, D.; Sarka, J.; Császár, A. G.; Vaughn, A.; Allen, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7828–7834.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b03322>
147. Tóbiás, R.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2017**, *203*, 557–564.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.03.031>
148. Mátyus, E.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Czako, G.; Allen, W. D.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034113.
<https://doi.org/10.1063/1.3451075>
149. Császár, A. G.; Leininger, M. L. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5491–5496.
<https://doi.org/10.1063/1.1351882>

Research in the fourth age of quantum chemistry

While it has remained a mostly experimental field of science, chemistry, the central science, and theoretical chemistry, the principal subject of this paper, experienced truly amazing developments during the last 100 years. The achievements are principally due to the paradigm shift offered by the discovery of quantum mechanics. Thus, quantum chemistry became the perhaps most important field of theoretical chemistry. Quantum chemistry is the application of quantum mechanics to chemical systems, and it is built upon several well-defined approximations. The most famous and the most basic one is the Born–Oppenheimer approximation, that is the adiabatic separation of the motions of the nuclei and the electrons.

It is fair to divide the development of computational quantum chemistry into ages (eras), as proposed by Richards and Schaefer. In the first age, simple, mostly qualitative quantum chemical models were developed to study the material world and the environment around us. During the second age of quantum chemistry, the mostly qualitative models were replaced by more sophisticated ones which were able to produce semiquantitative agreement with measurement results. Rapid development of ever more sophisticated numerical algorithms and computer codes during this era made feasible, in the third age of numerical quantum chemistry, which may have started around 1970, electronic-structure computations whose results were able to challenge or even overrule experimental findings. Then in the fourth age of quantum chemistry variational solution of the nuclear Schrödinger equation advanced to the level that not only the motion of the electrons but also that of the nuclei can be understood and predicted based on first-principles computations.

Spectroscopy is arguably the branch of science yielding the most accurate measurement results, with a relative precision of 10^{12} in the case of precision spectroscopy (these results are often utilized in metrology). Then, it is of importance to note that quantum-chemical computations can now explain results of high-resolution and even precision spectroscopy measurements, up to the dissociation limit and beyond.

This paper summarizes the author's contributions to the field of theoretical chemistry, with an emphasis on first-principles quantum chemistry. The timeline of the author's research, shown in

Fig. 1, provides a nice overview how the author's interest changed over the years. It all started around 1980, with research in (formal) reaction kinetics, and the timeline ends in the 2020s, with interest in precision spectroscopy. The research dreams of the author and the ensuing reality are discussed in Section 3. In fact, Tables 2, 3, and 4 list the top 5 journals where the author's research results have been published, the top 5 research results according to the author, and the top 10 of his most cited articles, respectively.

During the last four decades, the author has been involved in structural studies, including both experimental methods (gas electron diffraction (GED) and microwave (MW) and millimeterwave spectroscopy) and computational techniques. The case of the semirigid hexafluorocyclobutene (C_4F_6) is discussed in Section 4.1, for which the GED, MW, and quantum-chemical results slightly contradict each other. Another research area concerned the joint utilization of experimental and theoretical information, resulting in so-called semiexperimental equilibrium structures, r_e^{SE} . This technique has been used by the author and his co-workers for several molecular systems, including organic molecules and biomimetics. The r_e^{SE} structural studies involved investigations of several amino acids. Secondary structures of peptides were also considered, here the utilization of information from multidimensional NMR studies was investigated. During the last few years, the investigation of quasistructural molecules, like CH_5^+ , has been in the focus of the author's structural studies.

Section 5 summarizes the development and the characteristics of the focal-point analysis (FPA) approach. The author's studies utilizing experimental diffraction and spectroscopic techniques convinced him that well-defined uncertainties must complement computed data obtained at high levels of electronic-structure theory. Then came the proposal of the technique of FPA, which, through a set of well-defined computations, allows the estimation of extrapolated energies at the complete basis set, full configuration interaction limit, preferentially supplemented by so-called small corrections, like those resulting from relativistic and diagonal Born–Oppenheimer effects. The so-called “composite approaches” of electronic-structure theory grew out of the FPA approach after defining a limited set of computations. The different composite approaches have found considerable popularity, though they are unable to provide direct uncertainty information, which

is a significant drawback of them. The FPA technique was proposed to be used for atomic and molecular physics applications. As argued, a computational result can only be called of benchmark quality if an uncertainty is attached to it. Attaching uncertainties to computed quantities has been practiced by the author in the fields of high-resolution spectroscopy and thermochemistry.

Over his research career, the author studied nuclear (rotational-vibrational) motions and rovibronic spectra at all three possible levels of sophistication. First, he utilized and contributed to the development of the scaled quantum mechanical (SQM) force field approach, which is based on the harmonic-oscillator approximation and describes quite successfully low-resolution vibrational spectra of molecules. Vibrational perturbation theory carried to second order (VPT2) is the next level of sophistication. VPT2 computations provide at least semiquantitative agreement for rovibrational spectra of semirigid molecules. Third, the author has been involved in the development of sophisticated techniques for the variational solution of the nuclear Schrödinger equation. These achievements contributed to the development of the fourth age of quantum chemistry. The SQM and VPT2 results are summarized in Section 6, while Section 7 details the variational techniques developed, like DOPI, D²FOPI and GENIUSH.

Section 8 is devoted to the discussion of the spectroscopic network (SN) approach to high-resolution molecular spectroscopy. The vertices and edges of the SN are the rovibronic quantum states and the transitions among them, respectively. The widely employed MARVEL technique, discussed in Section 9, is built upon the SN approach and it allows the determination of empirical rovibronic energies with well-defined uncertainties, all based on experimental information of assigned transitions. Figure 3 provides the timeline of the development and the application of the MARVEL approach by the author and his closest collaborators. Section 10 discusses chemical databases and mentions the

in-house ReSpecTh information system, developed in collaboration with Tamás Turányi, which contains many reaction kinetics, spectroscopic, and thermochemical data, all with properly defined uncertainties.

Section 11 discusses briefly the authors's contributions to precision spectroscopy. In particular, characteristics of the SNAPS approach is described, which yielded transition data with a few kHz (10^{-7} to 10^{-8} cm⁻¹) accuracy for several water isotopologues (H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, and HD¹⁶O).

The paper ends with a Summary and Conclusions section, which lists scientific terms and abbreviations introduced by the author. In alphabetical order, they are as follows: brace notation (a succinct formulation of the complex anharmonic-force-field transformation equations), FPA (focal-point analysis), domino tunneling, DEWE (discrete variable representation of the Eckart–Watson Hamiltonian with exact inclusion of an arbitrary potential energy function), DOPI (discrete variable representation – Hamiltonian in orthogonal coordinates – direct product basis – iterative diagonalization), D²FOPI (like DOPI but with finite-basis representation of the bending degree of freedom), ECART (energy conservation analysis of rovibronic transitions), GENIUSH (general rovibrational code with numerical, internal-coordinate, user-specified Hamiltonians), HEAT (high accuracy extrapolated ab initio thermochemistry), HTP (Hartmann–Tran profile), quasistructurality, MARVEL (measured active rotational-vibrational energy levels), MOLIM (Molecules in Motion), NMD (normal-mode decomposition), RAB (rovibrational Aharonov–Bohm effect), ReSpecTh (information system containing reaction kinetics, spectroscopic, and thermochemical data), RRD (rigid-rotor decomposition), SHOC (scaled higher-order correlation) energies, SN (spectroscopic network), and SNAPS (spectroscopic network assisted precision spectroscopy).

Heterogén katalitikus szerves kémiai szintézisek szelektivitásának vizsgálata*

JUHÁSZ Kinga,^{a,**} HELL Zoltán^a

^aBudapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Műegyetem rkp 3., 1111 Budapest

1. Bevezetés

Manapság a szerves kémiai eljárások több, mint 90%-a igényli valamilyen katalizátor alkalmazását a megfelelő konverzió és szelektivitás elérése érdekében.¹ Ezen katalizátorok jelentős része valamilyen ásványi sav, bázis, fém-só vagy fémkomplex, amelyek számos negatív tulajdonsággal rendelkeznek: mérgezőek, korrozívak, és előállításuk, valamint a reakció feldolgozása során nagy mennyiségű, a környezetre ártalmas hulladék képződik. Ezen felül esetenként magas árak és a működésükhöz szükséges reakciókörülmények, továbbá a terméktől való bonyolult elválasztásuk miatt ipari szintézisekben nem alkalmazhatók. Ennek következtében az utóbbi időben nagy szerepet kapott olyan új heterogén katalizátorok előállítása, melyek aktívabbak, szelektívebbek, és egyszerűbben kezelhetők, mint a klasszikus savas vagy bázikus katalizátorok. Egy további fontos szempont, hogy ezek a katalizátorok lehetőleg újrafelhasználhatóak legyenek, csökkentve ezáltal a környezet terhelését. A kutatások során számos, a természetben előforduló ásványi típusú anyagot alkalmaztak szerves kémiai szintézisekben katalizátorként. Ezek előnye, hogy nem mérgezőek, nem korrozívak, emellett a reakció végén egyszerűen kiszűrhetők a reakcióelegyből és általában közvetlenül, vagy minimális kezelést követően újrafelhasználhatók többnyire az aktivitásuk jelentős csökkenése nélkül.¹

A heterogén katalizátorok egy további előnyös tulajdonsága, hogy egyes típusaik speciális üreges és lemezes szerkezetüknek köszönhetően bizonyos reakciókban jelentős regio- és sztereoselektivitást mutatnak viszonylag enyhe körülmények között. Ezek a tulajdonságok szintetikus agyagásványok esetén akár célzottan az adott feladatra hangolhatók.

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszékén évtizedek óta foglalkoznak különböző szilárd savak és bázisok katalizátorként, illetve katalizátorhordozóként történő alkalmazhatóságának vizsgálatával és katalitikus szintézisutak kifejlesztésével. Kutatócsoportunkban előállítottak többek között 4Å molekulaszita hordozós réz-, valamint palládiumkatalizátorokat, ezen felül Mg-La vegyesoxid-hordozós

palládium- és nikkelt katalizátorokat. Ezekkel a katalizátorokkal eredményesen valósítottak meg különböző szén-szén kapcsolási reakciókat, a *Suzuki*-² a *Heck*-³ és a *Sonogashira*-reakciót.⁴ A 4Å molekulaszita-hordozós fémkatalizátorok hatékonyak bizonyultak az ún. A_3 -reakcióban,⁵ különböző többkomponensű reakciókban^{6,7} és nitrobenzolok transzfer hidrogénezésében is.⁸

A kutatás folytatásaként vizsgáltuk a korábban előállított 4Å molekulaszita-hordozós (a továbbiakban 4A) fémkatalizátorok alkalmazhatóságát és szelektivitását szerves kémiai szintézisekben. Ezen kívül előállítottunk új, MgO és Mg-Al vegyesoxid-hordozós fémkatalizátorokat, melyeket szintén különböző reakciókban teszteltünk. Célunk volt a korábban eredményesen alkalmazott, továbbá az általunk előállított katalizátorokkal olyan új, heterogén katalitikus módszerek kidolgozása, amelyek ipari és környezetvédelmi szempontból is jelentősek lehetnek. A vizsgált reakciókban tanulmányoztuk a katalizátorok regio- és sztereoselektivitását.

2. Eredmények

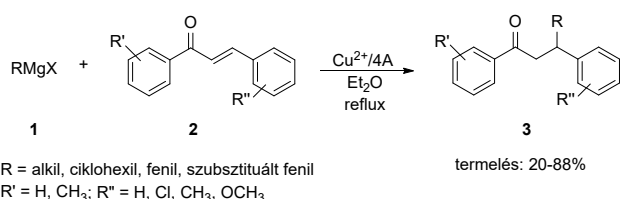
2.1. Grignard-vegyületek kalkonszármarazékokra történő szelektív 1,4-addíciója

α,β -Telítetlen karbonilvegyületekre történő addíció esetén a lágy nukleofilek általában a β -szénatomra (1,4-addíció vagy konjugált addíció), míg a kemény nukleofil fémorganikus vegyületek a karbonil szénatomra (1,2-addíció vagy direkt addíció) addicionálódnak. Ugyanakkor a fémorganikus vegyületek különböző átmenetifémek sóival kombinálva széleskörűen alkalmazhatók különböző szerves kémiai átalakításokban. Kharasch és Tawney például azt találta, hogy katalitikus mennyiségű rézvegyület hozzáadásával megvalósítható egy magnéziumorganikus vegyület (Grignard-reagens) konjugált addíciója egy α,β -telítetlen ketonra.⁹

Eredményesen alkalmaztuk a kutatócsoportban korábban előállított $Cu^{2+}/4A$ katalizátort Grignard-reagensek (**1**) és kalkonszármarazékok (**2**) 1,4-addíciójában, amely során vizsgáltuk a katalizátor hatását a reakció szelektivitására (**1. ábra**).

* Juhász Kinga azonos című PhD értekezéséhez kapcsolódó tézisfüzet alapján készült.

** Tel.: +36 20 951 6290, e-mail: juhasz.kinga92@gmail.com



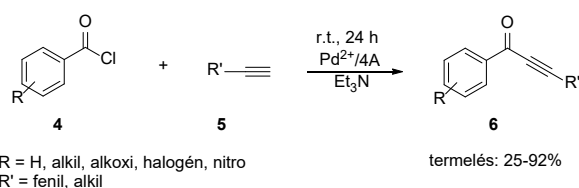
1. ábra. Kalkonszármazékok (2) reakciója Grignard-vegyületekkel (1) Cu²⁺/4A katalizátor jelenlétében¹⁰

A reakció során vizsgáltuk különböző alifás és aromás Grignard-reagenseket (1), azonban egyik esetben sem figyeltünk meg számottevő sztérikus hatást. A kutatócsoport korábbi munkájával megegyezően ebben az esetben is megfigyelhető volt, hogy az aromás halogeniden metoxi-csoport jelenléte gátolja a Grignard-reakció lejátszódását. Vizsgáltuk továbbá a kalkon (2) aromás gyűrűin található különböző szubsztituensek hatását a reakcióra, viszont ezekben az esetekben sem figyeltünk meg jelentős különbséget a különböző származékok reakcióképessége között. A kívánt termékeket (3) szelektív módszerrel és jó-kiváló, jellemzően 80% feletti termeléssel állítottuk elő (pl. R = C₂H₅, R', R'' = H: 80%; R = 4-CH₃C₆H₄, R', R'' = H: 83%; R = C₂H₅, R' = CH₃, R'' = H: 88%; R = C₂H₅, R' = H, R'' = Cl: 89%), a katalizátort pedig minimális kezelést követően még három alkalommal újra felhasználtuk anélkül, hogy aktivitásának jelentős csökkenését tapasztaltunk volna.¹⁰

Vizsgáltuk a kutatócsoportban korábban előállított különböző fémkatalizátorok hatását is etilmagnézium-jodid és kalkon reakciójának termelésére. A 4Å molekulaszita hordozóra impregnált La³⁺-, Ti⁴⁺-, In³⁺-, Co²⁺- és Ni²⁺-katalizátorok közül a Ti⁴⁺/4A katalizátorral értük el a legjobb eredményeket, így ennek alkalmazhatóságát kiterjesztettük aromás Grignard-vegyületek 1,4-addíciós reakciójára is. A kívánt termékeket itt is kiváló termeléssel állítottuk elő, ugyanakkor a katalizátor a reakciót követően nem volt visszaforgatható, a katalizátor aktivitása és szelektivitása is jelentősen csökkent a második felhasználás során.¹¹

2.2. Inonok előállítása 4Å pórusméretű molekulaszita hordozós palládium(II) katalizátor jelenlétében

Az inonok (6) számos biológiailag aktív vegyület kulcsintermedierjei lehetnek, így előállításukra többféle szintézisutat is kidolgoztak. Ezek közül a legelterjedtebb és legjelentősebb módszer az ún. acil-Sonogashira-reakció, amely során terminális alkineket (5) reagáltatnak karbonsav-származékokkal (4) valamilyen palládiumkatalizátor, ligandum (főként foszforszármazékok) és réz-jodid jelenlétében.¹²⁻¹⁴

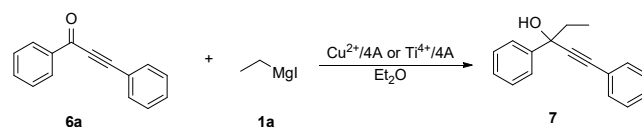


2. ábra. Acil-kloridok (4) és terminális alkineket (5) reakciója Pd²⁺/4A katalizátor jelenlétében¹⁵

Munkánk során sikeresen állítottunk elő különböző inonokat (6) Pd²⁺/4A katalizátor jelenlétében acil-kloridok (4) és terminális alkineket (5) reakciójában (2. ábra). Amennyiben az acil-klorid (4) halogén szubsztituenszt tartalmazott az aromás gyűrűn, a halogén reakcióképessége miatt jelentősen, 50% alá csökkent a reakció termelése. *Orto*-helyzetben elhelyezett szubsztituensek esetén sztérikus gátlást figyeltünk meg a reakcióban. Amennyiben az aromás fenilacetilént alifás terminális alkinekre (hept-1-in, 3-metilpent-1-in-3-ol) cseréltük, úgy a reakció termelése nem haladta meg az 50%-ot, és számottevő mennyiségű 3-benzoil-benzoosav melléktermék jelent meg a reakcióelegyben. Ennek oka az alifás terminális alkineket kis reakcióképességére vezethető vissza.¹⁵

Az acil-Sonogashira-reakcióban is vizsgáltuk a katalizátor visszaforgathatóságát és azt állapítottuk meg, hogy egy kezdeti kismértékű aktivitáscsökkenést követően a katalizátor még legalább háromszor eredményesen újrafelhasználható etanolos mosást és 1 órás, 120 °C-on történő szárítást követően.

Ezek után vizsgáltuk az előállított inonok (6a) és etilmagnézium-jodid (1a) reakcióját Cu²⁺- és Ti⁴⁺-katalizátorok jelenlétében a kalkonokkal történő 1,4-addíció analógiájára (3. ábra). Ám a kalkonoknál tapasztalt konjugált addíció helyett a heterogén katalizátor jelenlétében is a karbonil szénatomra addicionálódott a Grignard-vegyület (1a), miközben a szén-szén hármass kötés nem reagált számottevő mértékben.



3. ábra. Inon (6a) és etilmagnézium-jodid (1a) reakciójának vizsgálata

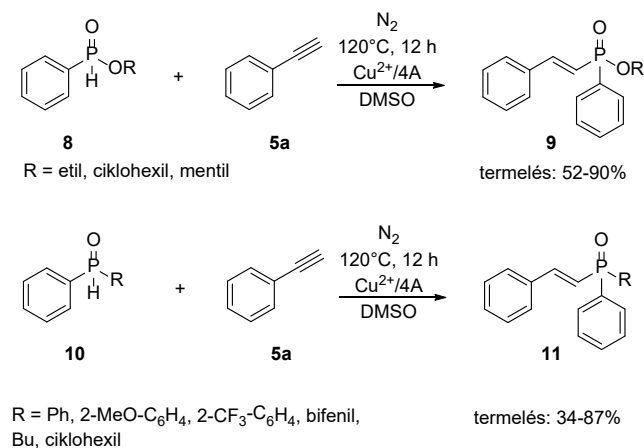
2.3. H-Foszfinátok és szekunder foszfin-oxidok Cu²⁺/4A-katalizált addíciója fenilacetilénre

Az alkenilfoszfin-oxidok (11) fontos vegyületcsaládot alkotnak a szerves kémia, a gyógyszeripar, valamint a mezőgazdaság területén. Előállításuk az ún. hidrofoszfinilezésel történik, amely során egy szekunder foszfin-oxidot (10) addicionáltatunk egy alkinre (5a), amihez általában valamilyen átmenetifém jelenlétére van szükség.¹⁶⁻²²

Érdeemesnek tűnt foglalkozni egy heterogén katalitikus P-C kapcsolat kifejlesztésével különböző alkenilfoszfin-oxidok (11) és alkenil-foszfinátok (9) előállítására. Vizsgáltuk különböző H-foszfinátok (8) és szekunder foszfin-oxidok (10) és fenilacetilén (5a) reakcióját molekulaszita-hordozós fémkatalizátorok jelenlétében (4. ábra), amelyhez a kiindulási foszforvegyületek nagy részét Dr. Bagi Péter és Varga Bence állította elő.^{23,24}

A kívánt termékeket (9 és 11) jó-kiváló termeléssel (52-90, illetve 34-87%) állítottuk elő regio- és sztereoselektív

módszerrel. A kapott alkenil-foszfínatok (**9**) és alkenil-foszfín-oxidok (**11**) közül 7 új, az irodalomban eddig még nem ismert vegyület. A reakcióban használt $\text{Cu}^{2+}/4\text{A}$ katalizátort még két ciklusban azonos eredménnyel használtunk fel újra, minimális kezelést követően.²⁵



4. ábra. Különböző *H*-foszfínatok (**8**) és szekunder foszfín-oxidok (**10**) reakciója fenilacetilénnel²⁵

Megkíséreltük továbbá különböző alkil-foszfítok (dietyl-, diizopropil-, dibutil- és difenil-foszfít) fenilacetilénre (**5a**) történő addícióját is végrehajtani azonos reakciókörülmények között. Ezekben az esetekben azonban az alkalmazott spektroszkópai módszerek alapján az állapítható meg, hogy a kívánt dialkil-vinil-foszfónatok nem keletkeztek a reakcióban.

2.4. Hordozós nikkell- és lantánkatalizátorok előállítása és alkalmazhatóságának vizsgálata

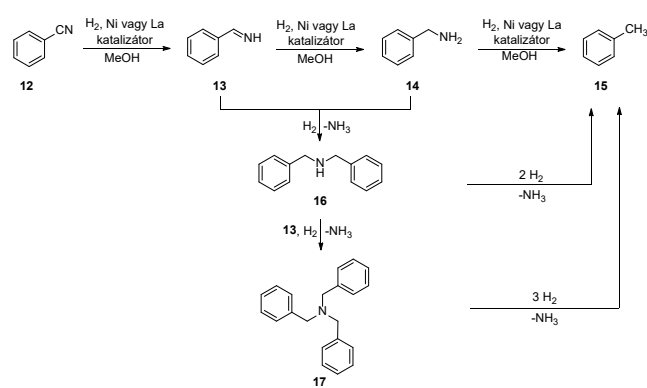
A Poitiers-i Egyetemen együttműködésben egy TÉT-pályázat keretén belül különböző bázikus hordozós katalizátorokat állítottunk elő, melyek fizikai-kémiai tulajdonságait is vizsgáltuk, majd különböző reakciókban teszteltük azokat. Először keresztkapcsolási reakciókban kíséreltük meg a katalizátorok használatát, ám itt nem értünk el jó eredményeket, így nitrilek hidrogénezését választottuk új modellreakciónak, ugyanis a primer aminokat széleskörűen alkalmazzák a gyógyszer- és növényvédőszer-iparban egyaránt.

A Franciaországban előállított négyféle hordozós katalizátor (Ni/MgO, La/MgO, Ni/MgO-Al₂O₃ és Ni-La/MgO-Al₂O₃) fizikai-kémiai tulajdonságait SEM-EDS és BET mérésekkel vizsgáltuk, fémtartalmukat ICP-OES módszerrel határoztuk meg. A mérések alapján a katalizátorok fémtartalma minden esetben jó egyezést mutat az elméleti értékkel és megállapítható az is, hogy a fémrészecskék jellemzően a hordozó felületén helyezkednek el.²⁶

A katalizátorok alkalmazhatóságát benzonitril (**12**) hidrogénezésében teszteltük különböző hőmérsékleteken, metanolban, hozzátétek alkalmazása nélkül, Dr. Hegedűs László és Lévay Krisztina segítségével (5. ábra).

Azt találtuk, hogy a lantánkatalizátor kiemelkedő aktivitással és szelektivitással rendelkezik. A 100°C-on, 10 bar nyomáson végrehajtott redukciókban a lantán- és nikkellkatalizátor jelenlétében gyakorlatilag azonos, 50% körüli szelektivitással keletkezett a benzil-amin (**14**). Lantánkatalizátor ilyen mértékű szelektivitását korábban még nem írták le. Tribenzil-amin (**17**) keletkezése egyik katalizátor esetén sem volt megfigyelhető, keletkezett viszont mindkettő esetén kisebb mennyiségű toluol (**15**).

A reakciót kiterjesztettük további nitrilekre is (benzil-cianid, fahéjnitril, adiponitril). Megfigyeltük, hogy a kiindulási vegyületekben az alifás szénatomok számának növekedésével jelentősen kisebb konverzió és szelektivitás érhető el. Ezekben az esetekben csak kis mennyiségben keletkeztek a kívánt primer aminok.²⁶



5. ábra. Benzonitril (**12**) nikkell-, illetve lantánkatalizált hidrogénezése²⁶

Fahéjnitril hidrogénezése során a 3-fenilpropionitril volt a főtermék a 3-fenilpropilamin helyett.

3. Kísérleti rész

A katalizátorok fizikai-kémiai jellemzőit SEM-EDS és BET mérésekkel határoztuk meg, fémtartalmuk mérése pedig ICP-OES módszerrel történt. Az előállított anyagokat tömegspektrometria, ¹H, ¹³C és ³¹P NMR spektroszkópia segítségével azonosítottuk.

4. Összefoglalás

Vizsgáltuk különböző hordozós heterogén katalizátorok alkalmazhatóságát és szelektivitását. A kutatócsoport korábbi munkáját folytatva az előállított $\text{Cu}^{2+}/4\text{A}$, $\text{Pd}^{2+}/4\text{A}$ és $\text{Ti}^{4+}/4\text{A}$ katalizátorok alkalmazhatóságát vizsgáltuk különböző szerves kémiai szintézisekben. Olyan reakciókat vizsgáltunk, amelyekben fémkatalízis hatására valamilyen szelektivitás volt kimutatható.

A $\text{Cu}^{2+}/4\text{A}$ katalizátor hatékonyan bizonyult különböző alkil- és aril-Grignard-reagensek kalcionra történő szelektív 1,4-addíciójában, ahol a kívánt termékeket jó-kiváló eredménnyel kaptuk. A reakcióelegyben egyik esetben sem mutat-

tuk ki 1,2-addukt jelenlétét. Ugyanebben a reakcióban jó eredménnyel alkalmaztuk a $Ti^{4+}/4A$ katalizátort is.

Eredményesen alkalmaztuk a $Pd^{2+}/4A$ katalizátort különböző acil-kloridok és terminális alkinek acil-Sonogashira-reakciójában. Jó termeléssel állítottuk elő a kívánt inonokat, melyeket egy további lépésben etilmagnézium-joddal reagáltattunk. Ebben a reakcióban azt vizsgáltuk, hogy $Cu^{2+}/4A$ katalizátor jelenlétében a hármas kötéssel vagy a karbonilcsoporttal lép-e reakcióba a Grignard-reagens. Azt tapasztaltuk, hogy minden esetben a karbonilcsoport reagált és a kalkonok esetén tapasztalt 1,4-addíció nem játszott le számottevő mértékben.

A $Cu^{2+}/4A$ katalizátort különböző foszforvegyületek (*H*-foszfinátok és szekunder foszfin-oxidok) és fenilacetilén reakciójában is alkalmaztuk. Gyűrűzárás helyett a foszforvegyület addícióját tapasztaltuk a fenilacetilén szén-szén hármas kötésére. A megfelelő alkenilfoszfin-oxidokat jó-kiváló termeléssel, regio- és sztereoszelektív módon állítottuk elő.

A Poitiers-i Egyetemmel együttműködésben előállítottunk négy új, fémoxid-hordozós fémkatalizátort, amelyeket különböző analitikai módszerekkel jellemeztünk. A katalizátorok alkalmazhatóságát benzonitril és homológ nitrilvegyületek heterogén katalitikus hidrogénezésében teszteltük. Azt találtuk, hogy a La/MgO katalizátor kifejezetten jó aktivitást mutatott benzonitril benzil-aminná történő átalakítása során.

A katalizátorok majdnem minden esetben több ciklusban újrafelhasználhatók voltak minimális kezelést követően. Az egyetlen kivétel a $Ti^{4+}/4A$ katalizátor volt, amely esetén a második ciklusban jelentősen romlott a termelés és több melléktermék jelenléte is megfigyelhető volt a reakcióelegyben.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti Dr. Bagi Pétert és Varga Bencét a kiindulási foszforvegyületek előállításáért. Szeretnénk megköszönni Dr. Hegedűs Lászlónak és Lévay Krisztinának a hidrogénezések során nyújtott segítségüket. Köszönetet mondunk Laurence Pirault-Roy-nak az új katalizátorok előállítása során nyújtott segítségéért, illetve Dr. Balogh-Weiser Diánának az EDS mérések elvégzéséért. A kutatást a magyar-francia Tét pályázat (2018-2.1.12-TÉT-FR-2018-00011) és a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (TKP2020 NC) támogatták.

Hivatkozások

- Armor, J. N. *Catal. Today* **2011**, *163*, 3-9.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>
- Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4307-9.
<https://doi.org/10.1039/b512767j>
- Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 523-530.
<https://doi.org/10.1002/adsc.200505225>
- Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3023-3026.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.03.015>
- Fodor, A.; Kiss, A.; Debreczeni, N.; Hell, Z.; Gresits, I. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4575-81.
<https://doi.org/10.1039/c0ob00224k>
- Magyar, Á.; Hell, Z. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 1153-1162.
<https://doi.org/10.1007/s10562-016-1734-5>
- Magyar, Á.; Hell, Z. *Green Process. Synth.* **2018**, *7*, 316-322.
<https://doi.org/10.1515/gps-2017-0083>
- Németh, J.; Kiss, Á.; Hell, Z. *React. Kinet. Mech. Cat.* **2013**, *111*, 115-121.
<https://doi.org/10.1007/s11144-013-0633-7>
- Kharasch, M. S.; Tawney, P. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2308-2316.
<https://doi.org/10.1021/ja01854a005>
- Juhász, K.; Hell, Z. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3136-3138.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.07.016>
- Juhász, K.; Hell, Z. *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* **2019**, *63*, 636-639.
<https://doi.org/10.3311/PPch.13914>
- Cox, R. J.; Ritson, D. J.; Dane, T. A.; Berge, J.; Charmant, J. P.; Kantacha, A. *Chem. Commun.* **2005**, 1037-9.
<https://doi.org/10.1039/b414826f>
- Kumar, B.; Maity, J.; Kumar, A.; Khatra, V.; Shankar, B.; Prasad, A. K. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2018**, *54*, 362-368.
<https://doi.org/10.1007/s10593-018-2274-2>
- Müller, T.; Breuer, N. *Synthesis* **2018**, *50*, 2741-2752.
<https://doi.org/10.1055/s-0037-1610129>
- Juhász, K.; Hell, Z. *Catal. Lett.* **2020**, *150*, 3335-3341.
<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03235-7>
- Xu, Q.; Han, L.-B. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 130-140.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.08.043>
- Gaumont, A. C.; Gulea, M. S. *Synth.* **2007**, *33*, 701.
<https://doi.org/10.5062/F4PR7SX5>
- Huang, Y.; Hao, W.; Ding, G.; Cai, M.-Z. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *715*, 141-146.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.05.031>
- Chen, T.; Zhou, Y.; Guo, C.; Han, L.-B. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1065-1067.
<https://doi.org/10.1246/cl.130374>
- Yao, F.; Peng, J.; Hao, W.; Cai, M. *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 803-808.
<https://doi.org/10.1007/s10562-012-0781-9>
- Julienne, D.; Delacroix, O.; Gaumont, A.-C. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 457-482.
<https://doi.org/10.2174/138527210790601152>
- Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079-3159.
<https://doi.org/10.1021/cr0201068>
- Varga, B.; Vincze, D.; Pető, H.; Buna, L.; Pauló, J.; Holczbauer, T.; Mátravölgyi, B.; Hegedűs, L.; Fogassy, E.; Keglevich, Gy.; Bagi, P. *Org. Chem. Frontiers* **2022**, *9*, 2797-2807.
<https://doi.org/10.1039/D2QO00241H>
- Varga, B.; Szemesi, P.; Nagy, P.; Herbay, R.; Holczbauer, T.; Fogassy, E.; Keglevich, Gy.; Bagi, P. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 14493-14507.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c01364>
- Juhász, K.; Varga, B.; Bagi, P.; Hell, Z. *Catal. Lett.* **2022**, *152*, 1100-1108.
<https://doi.org/10.1007/s10562-021-03694-6>
- Juhász, K.; Lévay, K.; Hegedűs, L.; Balogh-Weiser, D.; Pirault-Roy, L.; Hell, Z. *React. Kinet. Mech. Cat.* **2021**, *133*, 687-698.
<https://doi.org/10.1007/s11144-021-02028-2>

Investigation of the selectivity of heterogeneous catalytic organic syntheses

Nowadays more than 90% of the chemical processes require some kind of catalyst to achieve the desired conversion and selectivity. A significant amount of these catalysts is a mineral acid, base, metal salt or metal complex, which have lots of negative properties: they are toxic, corrosive and a large amount of waste, harmful to the environment, is produced during their production and the workup of the reaction. In addition, these catalysts cannot be used in industrial syntheses, due to their high cost and the reaction conditions required for their use. As a result, the development of new heterogeneous catalysts, which are more selective, more active, and easier to handle, has recently become important. Another crucial aspect is, that these catalysts should be reusable to reduce the environmental impact. Researchers have used a number of naturally occurring mineral-type substances as catalysts in organic syntheses. The advantages of these catalysts are that they are non-toxic, non-corrosive and easily filtered out of the reaction mixture at the end of the reaction. Usually, they mostly can be reused immediately or after minimal treatment without significant loss of activity.

A further advantage of the heterogeneous catalysts is that, due to their special chambered or lamellar structure, some of them show significant regio- and stereoselectivity in certain reactions under relatively mild conditions. In case of synthetic clay minerals, these properties can even be tailored to a specific task.

At the Department of Organic Chemistry and Technology of the Budapest University of Technology and Economics researchers have been studying the applicability of solid acids and bases as catalysts or catalyst supports and have developed catalytic synthetic methods for decades. In our research group molecular sieve supported copper and palladium catalysts, Mg-La mixed oxide supported palladium and nickel catalysts have been synthesized. These catalysts were successfully used in different carbon-carbon coupling reactions, such as Suzuki-, Heck- and Sonogashira-reaction. The 4Å molecular sieve (4A) supported metal catalysts proved to be effective in the so called A³-reaction, different multicomponent reactions, and the transfer hydrogenation of nitrobenzenes.

During this work we studied the applicability and selectivity of the 4A-supported metal catalysts synthesized earlier, in organic syntheses. In addition, new MgO and Mg-Al mixed oxide supported metal catalysts have been prepared and tested in different organic reactions. My goal was to elaborate new heterogeneous catalytic methods, significant from industrial and environmental aspects, using the new catalysts and the ones prepared earlier in our research group. In the reactions the regio- and stereoselectivity of the catalysts was examined as well.

The Cu²⁺/4A catalyst synthesized earlier in our research group has been successfully used in the 1,4-addition of Grignard reagents to chalcones. The effect of the catalyst on the selectivity of the reaction was also examined. Both aliphatic and aromatic Grignard reagents were tested in the reaction. No significant steric effect was observed. In accordance with the previous work of the research group the presence of a methoxy group on the aromatic halide inhibited the Grignard reaction. The effect of the substituents on the aromatic ring of the chalcone to the reaction was also tested, but there was no significant difference in the reactivity of the different derivatives. The desired products were synthesized with excellent selectivity and in excellent yields and the catalyst could be reused multiple times after a mild treatment without significant loss of activity.

Based on literature data the effect of different previously synthesized metal catalysts on the yield of the reaction between ethylmagnesium iodide and chalcone was examined. 4A-supported La³⁺, Ti⁴⁺, In³⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ catalysts were tested and the Ti⁴⁺/4A catalyst was found to be the most effective. Thus, the applicability of this catalyst was examined in the 1,4-addition of aromatic Grignard reagents. In this case, the desired products were synthesized in excellent yields, but the catalyst could not be reused after the reaction due to a significant loss of activity in the second run.

During my work different ynones were successfully synthesized in the reaction of acyl chlorides and terminal alkynes in the presence of a Pd²⁺/4A catalyst. In case of a halogen-substituted aromatic acyl chloride the yield of the reaction was significantly lower due to the reactivity of the halide substituents. In case of *ortho*-substituents a steric hindrance was observed in the reaction. Replacing the aromatic phenylacetylene with aliphatic terminal alkynes (hept-1-yne, 3-methylpent-1-yne-3-ol) the yield of the reaction was significantly lower, and a considerable amount of 3-benzoyl-benzoic acid by-product was observed in the reaction mixture. The reason for the formation of this by-product may be the low reactivity of the aliphatic terminal alkynes.

The reusability of the catalyst was also investigated in the acyl Sonogashira reaction. After an initial decrease of the activity the catalyst could also be reused effectively multiple times.

The reaction of different *H*-phosphinates and secondary phosphine oxides has been examined in the presence of Cu²⁺/4A catalyst. The desired products were synthesized in good to excellent yields using a regio- and stereoselective method. Seven of the prepared alkenyl phosphinates and alkenylphosphine oxides are new compounds, which were not described in the literature before. The applied Cu²⁺/4A could be reused multiple times in the reaction after a minimal treatment.

The addition of different alkyl phosphites (diethyl, diisopropyl, dibutyl and diphenyl phosphite) to phenylacetylene was also attempted under the same reaction conditions. In these cases, the formation of the desired dialkyl-vinyl phosphinates could not be detected by the applied spectroscopic methods.

In collaboration with the University of Poitiers within the framework of the Hungarian-French Intergovernmental Cooperation Programme various supported basic catalysts were synthesized. The physicochemical properties of these catalysts were examined, and they were tested in the hydrogenation of nitriles. It was found that lanthanum on magnesium oxide support had an outstanding hydrogenation activity, which was not published, yet. Thus, this reaction was extended to other nitriles (benzyl cyanide, cinnamitrile, adiponitrile). It was observed, that with increasing number of the aliphatic carbon atoms in the starting material, the conversion and selectivity decreased significantly.

The physicochemical properties of the four synthesized catalysts (Ni/MgO, La/MgO, Ni/MgO-Al₂O₃ and Ni-La/MgO-Al₂O₃) were examined by SEM-EDS and BET methods, the metal content was determined by ICP-OES. Based on the measurements the metal content of the catalysts showed good correspondence with the theoretical values and the metal particles were typically located on the surface of the support.

Titán-dioxid fotokatalizátorok fotokatalitikus aktivitásának növelése*

GYULAVÁRI Tamás,^{a,**} VERÉB Gábor,^b PAP Zsolt^a és HERNÁDI Klára^a

^aSzegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Rerrich Béla tér 1. 6720 Szeged, Magyarország

^bSzegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Biológiai Rendszerek Műszaki Intézete, Moszkvai krt. 9. 6725 Szeged, Magyarország

1. Bevezetés

Az emberiséget érintő legsürgetőbb megoldásra váró problémák közül a tiszta ivóvíz biztosítása és az annak megővését biztosító szennyvízkezelés kiemelt fontosságú. Az olyan széleskörűen használt mesterséges anyagok esetén, mint pl. a peszticidek, gyógyszermaradványok, szerves festékek és más vegyipari termékek a hagyományos vízkezelési eljárások gyakran nem alkalmazhatóak eredményesen, ezért lebontásukhoz alternatív módszerek szükségesek. Az egyik legígéretesebb módszercsalád ezen problémák megoldására a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, amelyek közül kutatómunkám során a heterogén fotokatalízissel foglalkoztam. A módszer félvezető fotokatalizátorok használatán alapszik, melyek fénybesugárzás hatására a keletkező gyökök révén különböző szerves szennyezők lebomlását idézhetik elő. Fontos kiemelni, hogy jelenleg a heterogén fotokatalízis a hagyományos vízkezelési eljárásokhoz képest általában kisebb hatékonyságú, ezért annak gyakorlati alkalmazhatósága miatt alapvető fontosságú a félvezető fotokatalitikus aktivitásának növelése.

Kutatómunkám során célul tűztük ki titán-dioxid (TiO₂) alapú fotokatalizátorok előállítását, fotokatalitikus aktivitásuk növelését különböző módszerekkel, anyagszerkezeti jellemzésüket és vízkezelésben történő alkalmazhatóságuk vizsgálatát. A fotokatalitikus aktivitást oxigénnel történő érzékenyítéssel, alakirányítással és nemesfémleválasztással növeltük, melyet követően a fotokatalitikus aktivitásokat összehasonlítottam saját készítésű és esetenként kereskedelmi forgalomban kapható referencia fotokatalizátorokkal is. Továbbá célunk volt a katalizátorhatékonyságot növelő eljárás és a megnövelt fotokatalitikus aktivitás ok-okozati viszonyait felderíteni annak érdekében, hogy meghatározzuk a fotokatalitikus aktivitás növelése szempontjából releváns tényezőket. Az eredmények jó alapot szolgálhatnak ahhoz, hogy titán-dioxidok fotokatalitikus aktivitását felületmódosítással, alakirányítással és optikai tulajdonságok javításával oly mértékben meg lehessen növelni, hogy azok eredményesen alkalmazhatóak legyenek hagyományos víz-tisztítási eljárások kiegészítéseként.

A jelenkor igényeinek megfelelően a fotokatalizátor gerjesztését célszerű lenne napfényvel megvalósítani. Azonban a tiszta titán-dioxid tiltott sávja túl széles ahhoz, hogy a látható fény tartományába eső kis energiájú fotonokkal (hatékonyan) gerjeszteni lehessen. Ezáltal csak a napfény UV-tartományába eső fotonjai hasznosulhatnak, ami a napsugárzásnak mindössze 4–5%-át teszi ki, míg a látható fény 40%-ot¹. Erre a problémára jelenthet megoldást az adalékolt („dópolt”) fotokatalizátorok előállítása. A kristályrácsba beépített heteroatomok a fotokatalitikus folyamat során keletkező elektron és lyuk csapdázása által megnövelhetik ezek élettartamát. Következésképp megnő a rendelkezésre álló hibahelyek száma, továbbá lehetővé válhat a látható fény abszorpciója is. Ebbe a csoportba sorolható az „oxigénben gazdag felületmódosítás” módszere is, mely során hidrogén-peroxid alkalmazásával titán-peroxo komplex alakítható ki, mely lehetővé teszi az oxigén *in-situ* előállítását².

A félvezetők fotokatalitikus aktivitása növelhető üreges gömb morfológia kialakításával, alakirányított szintézissel. Az üreges gömb morfológiájú félvezető oxidgömbök számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, melyek közül kiemelendő, hogy a gerjesztéshez használt fény a morfológiából adódóan csapdázódhat a gömb belsejében, ahol ennek következtében többször visszaverődhet. A fény ezáltal a gerjesztett állapot létrejöttét többször előidézheti, így megnövelve a fotokatalitikus aktivitást^{3,4}. Üreges gömb szerkezetek előállítására számos mód ismert, melyek közül a templáteltávolításos módszer a leggyakrabban alkalmazott. Templátként széngömbök eredményesen alkalmazhatóak azok környezetbarát volta, és poláris funkciós csoportokban gazdag hidrofil felületük miatt⁵.

Félvezetők fotokatalitikus aktivitása nemesfémek depozíciójával (leválasztásával) is megnövelhető. Ekkor a gerjesztett nanorészecskében a vezetési sávba került elektron migrálhat a leválasztott fémre, ahol csapdázódik, ami hatékonyabb töltésszétválást és visszaszorított rekombinációt eredményezhet^{6,7}.

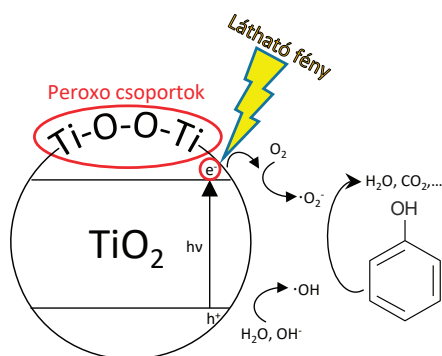
* Gyulavári Tamás azonos című PhD értekezése és az ahhoz kapcsolódó téziszűzet alapján készült.

** Tel.: +36 62 544 626, e-mail: gyulavarit@chem.u-szeged.hu

2. Eredmények

2.1. Titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának növelése felületi peroxo-csoportok kialakításával

Nanométerű rutil fázisú titán-dioxid sorozatot állítottunk elő a szintézis során különböző mennyiségű hidrogén-peroxid alkalmazásával, melynek optimális mennyiségét $n_{\text{Ti}}:n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1:2$ -nek állapítottuk meg⁸. A többi vizsgált anyagmennyiség-arányok alkalmazása során nem alakultak ki peroxo-csoportok a TiO_2 -ok felszínén. A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata során megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportokat tartalmazó minta jelentősen hatékonyabb volt a sorozat többi tagjához képest fenol modellszennyező bontásában, látható fényrel történő gerjesztés esetén, amely a kereskedelmi forgalomban kapható referenciák aktivitását is meghaladta. A kiemelkedő fotokatalitikus aktivitást a peroxo-csoportok elektronvonzó inductív effektusának és a látható fény tartományába eltolódó fényelnyelésnek az erejével magyaráztuk (1. ábra).

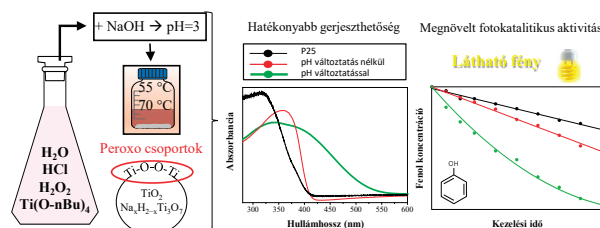


1. ábra. A peroxo-csoportok okozta aktivitásnövekedés magyarázata

A minta a kiemelkedő fotokatalitikus aktivitását három egymást követő fenolbontási teszt után is megőrizte. A diffúz reflexió (DR) spektrum első rendű deriváltjának vizsgálata során megfigyeltük, hogy a fotokatalizátorok fényelnyelésbeli sorrendje megegyezett a fotokatalitikus aktivitások sorrendjével. Ez a megfigyelés a leghatékonyabb minta esetén a peroxo-csoportok által biztosított hatékonyabb látható fényrel való gerjeszthetőséget is alátámasztotta. Röntgen fotoelektron spektroszkópiai (XPS) mérésekkel sikeresen bizonyítottuk a peroxo-csoportok kialakulását.

A peroxo-csoportok fotokatalitikus aktivitásra gyakorolt hatását amorf és anatóz fázisú titán-dioxidok esetén is vizsgáltuk. A mintákat a szintézis során 3-as pH beállítás mellett állítottuk elő, mely az optikai tulajdonságok nagymértékű javulását is eredményezte⁹. Kristályosítási hőmérsékletként 55 és 70 °C-ot alkalmaztunk, mely a röntgen diffraktometriás (XRD) mérések alapján amorf, illetve túlnyomórészt anatóz fázisú (peroxo-csoportokat tartalmazó) TiO_2 -ok kialakulását eredményezte. DR mérésekkel kimutattam, hogy a fotokatalizátorok szintézise során a pH 3-ra történő emelésével azok gerjeszthetősége nagymértékben eltolódott a látható fény tartományába, melyet a tiltott sávon belüli lokalizált energiaállapotok megjelenésének

tulajdonítottuk (2. ábra). Ezek kialakulása feltételezhetően a katalizátor amorf szerkezetével és kémiai összetételével (nátrium-titanát és Ti^{3+} jelenléte) hozható összefüggésbe.



2. ábra. A peroxo-csoportok hatása a TiO_2 fényelnyelésére és fotokatalitikus aktivitására

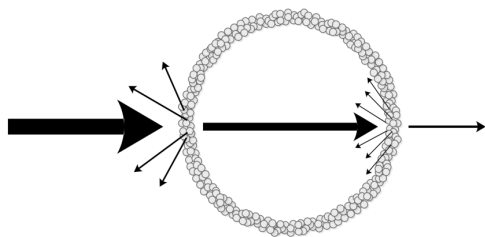
Az amorf TiO_2 esetén a nátrium-titanát jelenlétét közvetlenül DR (elektronátmenethez szükséges energiák az UV régióban), Raman (514 és 636 cm^{-1} -nél található sávok) és XPS (kötési energia 1072 eV-nál a Nals spektrumon) mérésekkel igazoltuk. XPS mérések segítségével sikeresen kimutattuk a saját készítésű mintákban a peroxo-csoportok jelenlétét (mely az amorf minta esetén még az infravörös spektroszkópiai mérések segítségével is észlelhető volt). Ezekkel a tényezőkkel magyaráztuk a fotokatalizátorok jelentős aktivitásnövekedését, mely az amorf minta esetén meghaladta az összes vizsgált TiO_2 fotokatalitikus aktivitását. XPS mérések alapján bizonyítottuk, hogy a nagyobb kristályossági fokkal rendelkező rutil fázisú titán-dioxidok az ismételt fotokatalitikus aktivitási teszteket követően nagyobb mértékben őrizték meg a fotokatalitikus aktivitásukat, mint a kisebb kristályossági fokkal rendelkező anatóz és amorf fázisú minták. Ezzel megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportok által okozott aktivitásnövekedés megőrzéséhez a TiO_2 mintáknak bizonyos mértékű kristályossági fokkal kell rendelkezniük.

2.2. Titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának növelése üreges gömb morfológia kialakításával

Étkezési cukoroldat hidrotermális kezelésével olyan széngömböket állítottunk elő, melyek templátként eredményesen felhasználhatóak üreges gömb morfológiájú titán-dioxidok alakirányított szintéziséhez. Bizonyítottuk, hogy a széngömbök prekursor oldatának pH értéke és a hidrotermális kezelési időtartama nagymértékben befolyásolja azok tulajdonságait: a templátok mérete és hozama ezen paraméterekkel szisztematikusan változtatható¹⁰. A széngömbök szintézisekor keletkező oligoszacharidok és aromás szennyezők eltávolításához vizsgáltuk a membránszűrés és centrifugális mosás alkalmazhatóságát. Megállapítottuk, hogy a centrifugális mosással tisztított templátok felhasználásával lehetett hatékonyabb titán-dioxidokat előállítani¹¹.

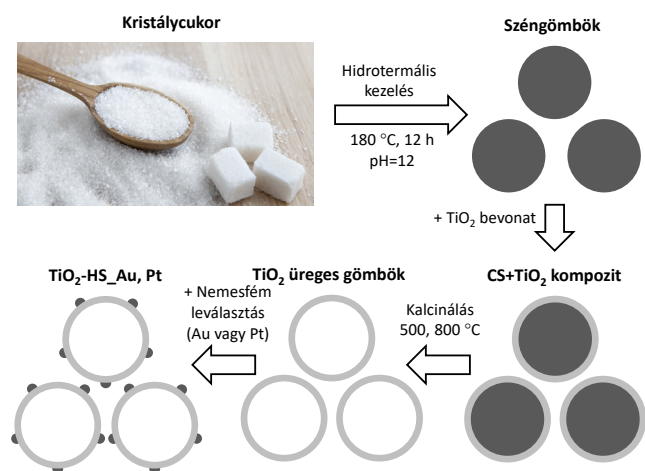
Az oxigénnel érzékenyített minta szintézismódszerét felhasználva TiO_2 bevonatot alakítottunk ki széngömb templátok felületén. Az előállított TiO_2 -széngömb kompozitok későbbi kalcinálásával TiO_2 üreges szerkezeteket hoztunk létre¹¹. A kompozitok és TiO_2 üreges szerkezetek összehasonlításakor megállapítottuk, hogy a széngömbök jelenléte

a fotokatalizátorok kristályossági fokának és fotokatalitikus aktivitásának csökkenését eredményezi. Különböző szintézisparaméterek (eltérő tisztítási módszerek, prekursor mennyiségek és kalcináló kemencék) alkalmazásával előállítottunk egy sorozat TiO_2 üreges gömb szerkezetet. A széngömbök tisztításához a centrifugálás, eltávolításukhoz pedig a statikus kemencében történő kezelés (levegőbevezetés nélkül) bizonyult a leghatékonyabbnak. A legjobb abszolút és felületre vonatkoztatott fotokatalitikus aktivitással rendelkező minta kiemelkedő hatékonyságát egyrészt a (üreges morfológiából eredő) hatékonyabb fénycsapdázással magyaráztuk (3. ábra). Másrészt azzal, hogy a felületen a sorozat többi tagjához képest a szén a legkisebb mennyiségben, a poláris $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ funkciós csoportok pedig a legnagyobb mennyiségben voltak jelen. Ezek a funkciós csoportok feltételezhetően elősegítették a fotokatalizátor felülete és a víz (a fotokatalitikus aktivitási tesztek mátrixa) közötti közvetlen érintkezést. A minta az újrahaználhatósági tesztek (három egymást követő fenolbontási kísérlet) során rendkívül stabilnak bizonyult, teljes mértékben megőrizve a fotokatalitikus aktivitását, kristályos összetételét és morfológiáját.



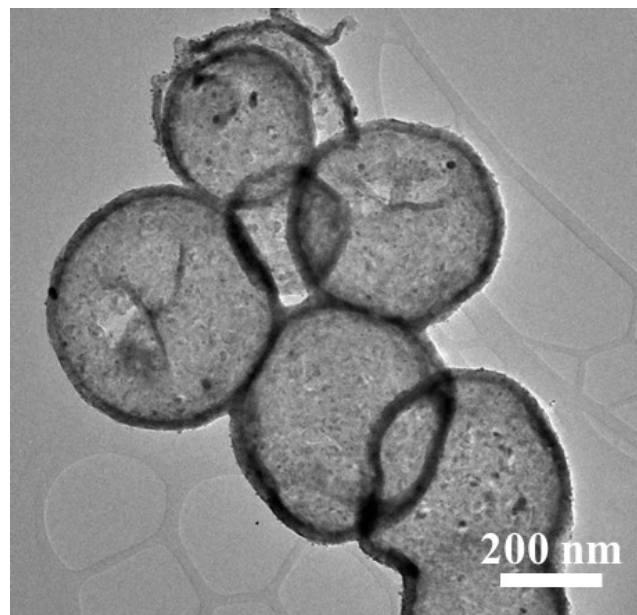
3. ábra. Ideális titán-dioxid üreges gömb szerkezetet, illetve annak belsejében megvalósuló fényvisszaverődés¹⁰

Egy másik szintézismódszerrel (titán-tetrabutoxid prekursor alkalmazásával abszolút etanolos közegben) sikeresen állítottunk elő tökéletes üreges gömb morfológiájú titán-dioxidokat¹², melyek aktivitását a későbbiekben tovább növeltük nemesfém nanorészecskék leválasztásával (4. ábra).



4. ábra. Az üreges gömb morfológiájú titán-dioxidok előállításához használt szintézismódszer

A tökéletes üreges gömb morfológia kialakulását transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvétellel bizonyítottuk (5. ábra).



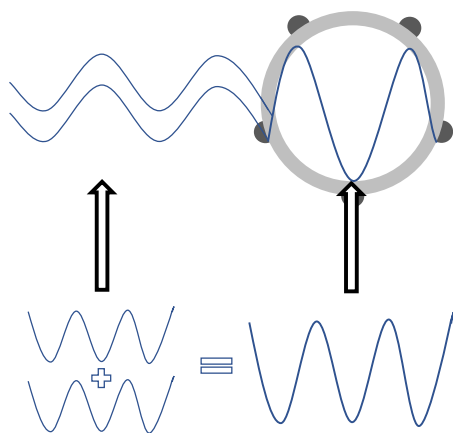
5. ábra. Az üreges gömb morfológiájú titán-dioxid mintáról készített TEM felvétel¹²

A széngömb templátok tisztításához használt oldószer (aceton vagy etanol) nem befolyásolta az előállított minták tulajdonságait. A templátok 500 °C -on történő eltávolítását követően anatóz fázisú, tökéletesen szabályos üreges gömb morfológiájú TiO_2 -ot kaptunk, míg a 800 °C -os kalcinálási hőmérséklet alkalmazása rutill fázisú, kevésbé szabályos morfológiájú TiO_2 -ot eredményezett.

2.3.A titán-dioxid üreges gömb morfológia hatékonyságának növelése a felületre leválasztott Au és Pt nemesfém nanorészecskékkel

A morfológiai szempontból legjobb tulajdonságú TiO_2 -ot felhasználtuk arany és platina nanorészecskék (0,25 tömegszázalékban történő) leválasztásához¹². Pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) és TEM mérésekkel igazoltuk, hogy a morfológia a nemesfémleválasztást követően is változatlan maradt, továbbá a nemesfém nanorészecskék egyenletesen oszlottak el az üreges TiO_2 gömbök felületén. Az üreges gömb morfológia és a nemesfémek jelenlétéből adódó fotokatalitikus aktivitásnövekedést fenol és oxálsav modellszennyezők bontásával vizsgáltuk UV és látható fényel történő gerjesztés esetén egyaránt. Referenciaként nemesfémmentes üreges, valamint tömör gömb morfológiájú referencia TiO_2 -ot alkalmaztunk. Az esetek túlnyomó részében mind az üreges gömb morfológia, mind a nemesfémek jelenléte aktivitásnövekedést eredményezett a referenciákhoz képest. A fenol UV fényel történő bontása során tapasztalt fotokatalitikus aktivitásbeli sorrendet a minták hatékonyabb fénycsapdázó tulajdonságával hoztuk összefüggésbe: a fotokatalitikus aktivitás abban a sorrendben növekedett, ahogy a minták gömbátmérőinek nagyobb

hányada esett a gerjesztő fény hullámhossza egész számú többszörösének közelébe, vagyis ahol a konstruktív interferencia fellépése nagyobb mértékben volt feltételezhető (6. ábra).



Beeső fényhullámok Konstruktív interferencia

6. ábra. Az üreges gömb morfológia okozta aktivitásnövekedés magyarázata

3. Kísérleti rész

Egy *Rigaku Miniflex II* típusú röntgendiffraktométert használtunk a kristályos összetétel vizsgálatához a következő paraméterekkel: $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0,15406$ nm; 40 kV és 30 mA; 20 – 40 ($2\theta^\circ$) régió. Az átlagos primer kristallit méretet a Scherrer-egyenlet segítségével határoztuk meg. A minták morfológiáját egy *Hitachi S-4700* típusú pásztázó elektronmikroszkóppal és egy *FEI TECNAI G² 20 X-Twin* típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Egy *ILV-724* típusú diffúz reflexiós modulárral ellátott *Jasco-V650* spektrofotométert használtunk a diffúz reflexiós spektrumok felvételére ($\lambda = 220\text{--}800$ nm). A minták tiltottsáv-szélességét a *Kubelka-Munk* elmélet alapján határoztuk meg. A minták infravörös spektrumát egy *Bruker Equinox 55* típusú spektrométerrel rögzítettük. A spektrumokat a 400–4000 cm^{-1} tartományban vettük fel 2 cm^{-1} felbontással. A Raman spektrumokat egy *Thermo Scientific DXR* típusú mikroszkóppal vettük fel $\lambda = 532$ nm lézer fényforrást használva. Röntgen fotoelektron-spektroszkópiai méréseket egy *Specs Phoibos 150 MCD* típusú műszerrel egy félgömb analízátor és töltésemlegesítő ágyú segítségével végeztük monokromatikus Al-K α sugárzást használva (1486,6 eV) 14 kV és 20 mA paraméterek mellett. A fotokatalitikus aktivitás meghatározását egy duplafalú üvegreaktorban végeztük, mely négy darab látható fényt sugárzó energiatakarékos lámpával (*Düwi 25920/R7S*, 24W) vagy hat darab UV fényt sugárzó (*Vilber-Lourmat T-6L UV-A*, 6W) lámpával volt körülvéve. A fenol és oxálsav modellszennyezők koncentrációjának változását nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával vizsgáltuk egy *Hitachi* típusú berendezéssel, mely egy *Merck Hitachi L-7100* típusú alacsony nyomású pumpából és egy *Merck-Hitachi L-4250* típusú UV-látható detektorból állt.

4. Összefoglalás

Sikeresen alkalmaztuk az „oxigénben gazdag felületmódosítás” módszerét rutil fázisú titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának növelésére. Megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportok kialakulásához $n_{\text{T}}:n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1:2$ anyagmennyiség arányt kell alkalmazni. Megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportok megnövelték a titán-dioxid fényelnyelését a látható fény hullámhossz-tartományában és a fotokatalitikus aktivitást. A megnövekedett fotokatalitikus aktivitást a látható fény tartományába eltolódott fényelnyelés és a peroxo-csoportok elektronvonzó induktív effektusának eredőjével magyaráztuk.

Sikeresen érzékenyítettünk amorf és anatóz fázisú titán-dioxidokat is az „oxigénben gazdag felületmódosítás” módszerével. A pH megemelésével nőtt a látható fényelnyelés, a beépült peroxo-csoportok mennyisége, és a fotokatalitikus aktivitás is. Igazoltuk, hogy a peroxo-csoportokat tartalmazó titán-dioxidoknak bizonyos mértékű kristályossági fokkal rendelkezniük kell a peroxo-csoportok által okozott fotokatalitikus aktivitásnövekedés megőrzéséhez.

Sikeresen állítottunk elő széngömb templátok felhasználásával üreges titán-dioxid szerkezeteket. A morfológiát, kristályos összetételt és fotokatalitikus aktivitást nagymértékben befolyásolták a szintézis során alkalmazott paraméterek (prekursor mennyisége, a templátok tisztításának és eltávolításának módja). A leghatékonyabb minta rendelkezett a legkisebb felületi széntartalommal és a legtöbb poláris O–C=O funkciócsoporttal.

Sikeresen állítottunk elő szabályos üreges gömb morfológiájú titán-dioxidokat, melyek nagyobb fotokatalitikus aktivitással rendelkeztek a nem-üreges gömb morfológiájú referenciához képest. A megnövekedett fotokatalitikus aktivitást a minták hatékonyabb fénycsapdázó tulajdonságával hoztuk összefüggésbe. Bebizonyítottuk, hogy az üreges gömb alakú titán-dioxidok felületére is le lehet választani Au és Pt nemesfém nanorészecskéket a morfológia megőrzése mellett. Megállapítottuk, hogy a nemesfémek jelenléte jellemzően növekedést eredményezett a fotokatalitikus aktivitás vonatkozásában ezzel alátámasztva azt, hogy a két katalizátorhatékonyságot növelő módszer eredményesen alkalmazható egymás mellett a fotokatalitikus aktivitás jelentős mértékű megnöveléséhez.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet Dr. Réti Baláznak az alakírányított szintézis kidolgozása során nyújtott segítségével. Köszönet továbbá a Környezetkémiai Kutatócsoport és az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának a hozzájárulásukért e kutatás megvalósításához. A kutatást az NKFI-K-124212, GINOP-2.3.2-15-2016-00013, NKFI-TNN-16-123631, Campus Mundi (EFOP-3.4.2-VEKOP-15-2015-00001), és a Swiss Contribution (SH/7/2/20) pályázatok támogatták.

Hivatkozások

1. D. Wu, L. Wang, X. Song, Y. Tan, *Thin Solid Films* 540 (2013) 36–40.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.113>
2. M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
3. Y. Kondo, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Murayama, T. Mori, K. Sunada, S. Bandow, S. Iijima, *Langmuir* 24(2) (2008) 547–50.
<https://doi.org/10.1021/la702157r>
4. H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, H. Li, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 129(27) (2007) 8406–7.
<https://doi.org/10.1021/ja072191c>
5. M. Zheng, J. Cao, X. Chang, J. Wang, J. Liu, X. Ma, *Mater. Lett.* 60(24) (2006) 2991–2993.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.030>
6. K. Mogyorósi, Á. Kmettykó, N. Czirbus, G. Veréb, P. Sipos, A. Dombi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 98(2) (2009) 215–225.
<https://doi.org/10.1007/s11444-009-0052-y>
7. S. Semlali, T. Pigot, D. Flahaut, J. Allouche, S. Lacombe, L. Nicole, *Appl. Catal. B Environ.* 150–151 (2014) 656–662.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.042>
8. T. Gyulavári, Z. Pap, G. Kovács, L. Baia, M. Todea, K. Hernádi, G. Veréb, *Catal. Today* 284 (2017) 129–136.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.012>
9. T. Gyulavári, G. Veréb, Z. Pap, A. Dombi, K. Hernádi, *Catal. Today* 313 (2018) 231–238.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.027>
10. B. Réti, G. I. Kiss, T. Gyulavári, K. Baan, K. Magyar, K. Hernádi, *Catal. Today* 284 (2017) 160–168.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.038>
11. T. Gyulavári, G. Veréb, Z. Pap, B. Reti, K. Baan, M. Todea, K. Magyar, I.M. Szilagy, K. Hernadi, *Materials* 12(16) (2019).
<https://doi.org/10.3390/ma12162537>
12. T. Gyulavári, K. Kovács, Z. Kovács, E. Bárdos, G. Kovács, K. Baán, K. Magyar, G. Veréb, Z. Pap, K. Hernadi, *Appl. Surf. Sci.* 534 (2020) 147327.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147327>

Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide-based photocatalysts

Among humanity’s most pressing problems to be solved, the supply of clean drinking water and wastewater treatment are of utmost importance. Due to the extensive usage of materials such as pesticides, pharmaceuticals, organic dyes, and other chemical products ordinary water treatment techniques cannot be applied in numerous cases, thus alternative methods are required. Advanced oxidation processes (AOP) are one of the most promising techniques to solve these problems, from which we focused on heterogeneous photocatalysis. It is based on the application of a semiconductor photocatalyst, which can be activated by light to initiate the degradation of various organic pollutants. It is important to highlight that the efficiency of heterogeneous photocatalysis is inferior to ordinary water treatment methods in most cases, thus for its practical application, it is imperative to enhance the photocatalytic activity of the semiconductors.

Our aim was to synthesize titanium dioxide (TiO₂) based photocatalysts, enhance their photocatalytic activity by applying various methods, examine their morpho-structural properties, and investigate their applicability for water treatment purposes. We set out to increase the photocatalytic activity *via* oxygen-rich modification, morphological modification, and noble metal deposition, and to compare their photocatalytic activity with homemade references and commercial titanium dioxides in some cases. Furthermore, our goal was to determine the cause of the increased efficiency and reveal the causal relationship between the applied technique and enhanced photocatalytic activity to better understand those phenomena which are relevant in this regard. Our results may provide a good basis for the enhancement of photocatalytic activity *via* modifying the surface, morphology, and optical properties of titanium dioxides, increasing their efficiency to the level that can make them suitable to be used together with conventional water purification methods.

According to current needs, it would be plausible to use the Sun as a light source for the excitation of photocatalysts. However, the band gap of pristine titanium dioxide is too wide to be excited efficiently by low-energy photons in the visible light range.

Consequently, only UV photons in the sunlight can be utilized, which accounts for only 4–5% of the Sun’s radiation, compared to visible light which accounts for 40%. Producing doped photocatalysts could be a solution to this problem. These doped atoms incorporated in the crystal lattice can trap photogenerated electrons and holes. This can result in an increased lifetime, an increased number of defect sites, and the absorption of visible light. This method includes “oxygen-rich surface modification”, in which hydrogen peroxide is used to form titanium peroxo complexes that enable the *in-situ* generation of oxygen.

The photocatalytic activity of semiconductors can be enhanced by producing photocatalyst hollow spheres *via* shape-controlled synthesis. Hollow spherical semiconductor oxide spheres have numerous beneficial properties, most notably that the light used for excitation can be trapped inside the spheres due to the morphology. This can result in multiple reflections, better excitation, and hence, enhanced photocatalytic activity. There are several ways to produce hollow structures, of which the template removal method is the most common one. Carbon spheres can be effectively used as templates due to their environmental friendliness and hydrophilic surface rich in polar functional groups.

The photocatalytic activity of semiconductors can also be enhanced by the deposition of noble metals. As a result, the electron in the conduction band of the excited nanoparticle can migrate to the deposited noble metal and get trapped, resulting in more efficient charge separation and reduced recombination of charge carriers.

The method of oxygen-rich modification was successfully applied to enhance the photocatalytic activity of rutile phase titanium dioxide. Peroxo groups enhanced the visible light absorption and photocatalytic activity of TiO₂. The reason for the enhanced photocatalytic activity was deduced to be the resultant effect of the enhanced visible light absorption and the electron-attracting inductive effect conveyed by the peroxo groups.

Amorphous and anatase phase titanium dioxides were successfully sensitized as well applying the method of oxygen-rich modification. Increasing the pH resulted in increased visible light absorption, increased amount of anchored peroxy groups, and increased photoactivity. It was shown that the peroxy group-containing titanium dioxides need to possess a certain level of crystallinity to retain the photocatalytic activity enhancement conveyed by the peroxy groups.

It was ascertained that by the hydrothermal treatment of table sugar solution such carbon spheres can be prepared that can be used effectively as templates for the shape-controlled synthesis of titanium dioxide hollow spheres. It was found that the morphology, crystalline composition, and photocatalytic activity were greatly affected by the applied synthesis conditions (precursor quantity,

template purification method, and template elimination method). The most efficient sample had the lowest carbon content on its surface and the highest amount of polar O–C=O functional groups.

Regular titanium dioxide hollow spheres were successfully synthesized, which had higher photocatalytic activity compared to that of solid spherical reference. The increased photocatalytic activity could be attributed to the enhanced light-trapping properties. It was proved that Au and Pt noble metal nanoparticles can be deposited even on the surface of hollow spherical titanium dioxides while retaining the morphology. The presence of noble metals typically resulted in the enhancement of photocatalytic activity, thus reinforcing that two photocatalytic-activity-enhancement methods can be used effectively together to significantly increase photocatalytic activity.

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Dinnyés Tünde

A szerkesztőség címe:

ELTE Kémiai Intézet, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány sétány 1A;
telefon: 372-2911; e-mail: huszthy25@gmail.com

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta
telefon: 201-6883; e-mail: androsits@mke.org.hu

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

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

Nyomda:

Europrinting Kft., 1185 Budapest, Lajta utca 3. Telefon: +36 1 287 8495, +36 70 381 8239

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

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

Közleményeink kivonatossan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
A folyóiratot az MTA MTMT indexeli és a REAL, továbbá az Országos Széchényi Könyvtár (OSZK)
Elektronikus Periodika Adatbázisa és Archívuma (EPA) is archíválja.

Index: 25.540

ISSN 1418-9933 (Nyomtatott)

ISSN 1418-8600 (Online)

