

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

129. ÉVFOLYAM, 2023

3-4.

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata
A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei
Magyar Kémiai Folyóirat 129. évfolyam, 3-4. szám 89-160. 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 közöl (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 + féloldalas 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 nyomtatásban 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 mintafájl, 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

TARTALOMJEGYZÉK

CONTENT

Sohár Pál: A Magyar Kémiai Folyóirat 20 éve.
Az új folyam – Főszerkesztői búcsúlevél..... 91

NEKROLÓGOK

OBITUARIES

Mező Gábor: Nekrológ egy igaz emberről 94

Gábor Mező: A true man passed away 94

Simay Antalné, Simay Győző:
In memoriam Dr. Simay Antal 96

Antalné Simay, Győző Simay:
In Memoriam Antal Simay 96

VAJDASÁGI MAGYAR VEGYÉSZKUTATÓK
ÍRÁSAIPAPERS BY HUNGARIAN CHEMIST
RESEARCHERS FROM VAJDASÁG (VOJVODINA)

Barta Holló Berta: Az újvidéki Kémia,
Biokémia és Környezetvédelem Intézet
rövid története 98

Berta Barta Holló: The short history of the
Department of Chemistry, Biochemistry and
Environmental Protection 98

RÖVID ÉLETRAJZOK

PROFILES

Barta Holló Berta: Kutatói pályafutásom..... 100

Berta Barta Holló: My research career..... 100

Cakó Bagány Nikolett:
Kutatói pályakezdésem 103

Nikolett Cakó Bagány: The beginning
of my research career 103

Farkas Sándor:
Tanulmányaim és kutatói pályakezdésem 104

Sándor Farkas: The beginning
of my research career 104

Vastag Gyöngyi: Szakmai pályafutásom 105

Gyöngyi Vastag: My professional career 105

Pósa Mihály: Egy délvidéki vegyész beszámolója.
Micellák és vegyes micellák – ahol a szteránváz
a főszereplő 107

Mihály Pósa: Micelles and mixed micelles where
the sterane skeleton is in the focus. A report from
a chemist from the Southern Region 107

ERDÉLYI MAGYAR VEGYÉSZKUTATÓK ÍRÁSAI

Barabás Réka, Paizs Csaba: A kolozsvári magyar kémiai felsőoktatás múltja és jelene (1872–2022)..... 113

Gál Emese, Lovász Tamás: A szerves kémia oktatása és kutatási témák a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Kémia Karán 123

Szabó Gabriella, Rácz Csaba: A magyar nyelvű fizikai-kémia oktatás múltja és jelene a Babeş-Bolyai Tudományegyetemen..... 127

Muntean Norbert, Tőtös Róbert, Kékedy-Nagy László, Darvasi Jenő: Babeş-Bolyai Tudományegyetem Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet analitikai csoportjának kutatásai 131

Deák Noémi: Szervetlen kémia kutatása és oktatása a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézetében 2010 után 136

PHD ÖSSZEFOGLALÓK

Kozma Viktória, Szöllősi György: Új katalitikus rendszerek alkalmazása aszimmetrikus Michael-addíciókban maleimidekre 139

József János, Somsák László, Juhász László: Exo-glikál származékok átalakításainak a vizsgálata: tioladdíció és cikloaddíciós reakciók 147

KÖZLEMÉNY

Korányi Tamás, Németh Miklós, Ollár Tamás, Török Ernő: Gumihulladékból gyártott pirolízisolajok hasznosítása speciális olajtermékek gyártására..... 155

PAPERS BY HUNGARIAN CHEMIST RESEARCHERS FROM ERDÉLY (TRANSYLVANIA)

Réka Barabás, Csaba Paizs: The High Education in the Hungarian Line at the University of Babes-Bolyai in Kolozsvár in the Past and at the Present..... 113

Emese Gál, Tamás Lovász: Organic chemistry education and research topics at the Faculty of Chemistry of Babeş-Bolyai University..... 123

Gabriella Szabó, Csaba Rácz: The past and the present of Physical-chemistry education in Hungarian-language at Babes-Bolyai University ... 127

Norbert Muntean, Róbert Tőtös, László Kékedy-Nagy, Jenő Darvasi: Research activities of the analytical group of the Hungarian Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Babeş-Bolyai University 131

Noémi Deák: Inorganic Chemistry research and teaching at the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Hungarian Line of Study of the Babeş-Bolyai University 136

PHD SUMMARIES

Viktória Kozma, György Szöllősi: Application of new catalytic systems in asymmetric Michael additions to maleimides 139

János József, László Somsák, László Juhász: Study of the transformations of *exo*-glycol derivatives: thiol-ene addition and cycloaddition reactions 147

PAPER

Tamás Korányi, Miklós Németh, Tamás Ollár, Ernő Török: Utilization of waste tire pyrolysis oils for the production of special oil products 155

A Magyar Kémiai Folyóirat 20 éve. Az új folyam.

Főszerkesztői búcsúlevél

SOHÁR Pál*

Amikor 2004-ben elvállaltam a Magyar Kémiai Folyóirat főszerkesztői feladatait, átvéve elődömtől, Pungor Ernő akadémikustól a stafétabotot, a lap támadások kereszttüzében, a megszűnéséhez igen közel, úgyszólván reménytelen helyzetben volt. A kiadvány tulajdonosa, a Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE) és a formális társtulajdonos, a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya (KTO), szinte egyhangúan a folyóirat megszüntetése mellett foglalt állást.

Az MKE elnöksége papírpocséklással és meg nem térülő kiadásokkal érvelt. A KTO, amely úgy vált formálisan társtulajdonossá, hogy korábbi kiadványa a Kémiai Közlemények beleolvadt a MKF-ba, azzal indokolta állásfoglalását, hogy az értékes tudományos eredményeket tartalmazó, nemzetközi szakmai követelményeknek megfelelő, színvonalas publikációkat nem szabad a világ tudományos közléte elől elrejteni a magyar nyelvű megjelentetéssel, a nem jelentős tudományos eredmények közzétételére pedig kár költséget vállalni.

Utóbbi érveléssel nehéz volt vitába szállni. Hogy mégis vállaltam az akkor elég kilátástalannak tűnő harcot a lap életben-tartásáért, annak fő okai a következők voltak:

- Az 1895-ben Than Károly alapította kiadvány már akkor több, mint egy évszázados múltra tekintett vissza, s e tradíció tovább-örzése az utódok kötelezettsége;
- A MKF az egyetlen magyar nyelvű, a hazai kémiai kutatási eredményeket közzé tevő és a magyar szaknyelvet ápoló kiadvány;
- A lap a naprakész szaknyelv átadásának egyedüli eszköze az új vegyészgenerációk és a mai határainkon kívül idegen nyelven tanuló, oktató és publikáló magyar kémikusok számára.

Ezek az ellenérvek azonban nem voltak elegendőek a vegyész akadémikusok, a KTO tagjai nagy többségének meggyőzéséhez. Mindössze hárman támogatták a MKF fennmaradását illető javaslatom: az azóta elhunyt Inczédy János, Medzihradszky Kálmán és id. Szántay Csaba. A MKE elnökség azzal a feltétellel vállalkozott a lap fenntartására, ha elvállalom a főszerkesztői posztot és a lapot a korábbinál drasztikusan redukált papír-igénnyel, az addigi havi megjelenés helyett negyedévente kiadandó formában működtetjük.

A fenti feltételekkel, 2005-ben megindult az új formátumú Magyar Kémiai Folyóirat új folyama. A kiadványt érő támadásoknak azonban ezzel sem szakadt vége: folytonos támadások, gáncsoskodások és kritizálások közepette kellett folytatni a harcot a lap fenntartásáért.

E harc sikerének kulcsa volt, hogy színvonalas a tudományterület és művelői számára hasznos anyaggal sikerüljön megtölteni a lapszámokat.

Idegen nyelven már megjelent anyagok magyar nyelven újra-közlésének nem láttuk értelmét. Az originális közlemények megjelentetése pedig egy igen szűk mezsgyét jelentett, s csak olyan anyagok publikálása jöhetett szóba, amelyek szakmai színvonala ugyan megfelelő volt, de valamilyen okból mégis indokolt volt a magyar nyelvű közzététel.

Ezért más jellegű írások kiadásáról kellett gondolkodnunk. Megoldásul új rovatok indítása látszott célszerűnek.

Az új rovatok egyikében intézményi kutatási beszámolókat terveztünk közzétenni. A legkiemelkedőbb hazai kémiai kutatásokat végző intézményeket, egyetemi tanszékeket, akadémiai és ipari kutatóintézeteket és laboratóriumokat kértük fel, hogy az elmúlt néhány év legfontosabb eredményeit áttekintő írásokat küldjenek közlésre ebbe a rovatba. Ezek az összefoglalók hiteles forrásul, szakszerű dokumentálásul szolgálhatnak a tárgyévben folyó hazai kémiai kutatások fontosabb eredményeinek, kutatási témáinak.

Rendkívül fontosnak gondoltuk, hogy az egyetemek doktoranduszai, akik a PhD-fokozat megszerzéséhez két-három nemzetközi folyóiratban megjelentetett közleményt kellett írniuk, e cikkekből állítsanak össze magyar nyelvű összefoglalót a MKF számára. Az ilyen kéziratok összeállítása több előnnyel jár: A doktorandusz megtanulhatja, hogyan lehet tudományos közleményt jól megírni, egy esetleg szerkezetgazó anyagról tömör, jól áttekinthető, jól megszerkesztett írást készíteni. A magyar szaknyelv ápolásához, helyes használatához is hozzájárulhatnak az ilyen írások.

A kiemelkedő, kimagasló kutatási eredményeket elérő magyar kémikusok között sokan vannak, akik bár rászolgáltak, különböző okok miatt mégsem lettek tagjai a Magyar Tudományos Akadémiának. Amíg az akadémikusok tudó-

* Tel.: +36 1 376 5253, e-mail: pal.miklos.sohar@ttk.elte.hu

mányos tevékenységéről bő dokumentáció marad fenn az utókor számára, a nem akadémikus kiválóságok közül sok munkásságának alig marad nyoma. Ezért erkölcsi kötelezettségnek gondoltuk, hogy a múlt eme kiemelkedő szaktekintélyeinek életpályáját, kutatómunkáját bemutató írások lássanak napvilágot a MKF hasábjain.

Az 1956-os szabadságharc és forradalom sok kiváló magyar vegyészt kényszerített emigrációba. De más okból külföldre került vegyészthonfitársaink közül is sokan kiemelkedő kémiai kutatásokat végeztek. Közülük számosan világszerte kimagasló szakmai karriert futottak be, de ennek híre nem mindig jutott el szülőhazájukba. Az ő életpályájukat bemutató anyagok közzétételét is fontos feladatnak tekintettük, s az előktől magukat bemutató írásokat, a már elhunytakról munkatársaiktól kértünk megemlékezéseket.

A MKF, mint érintettem, átvette a beleolvadt MTA Kémiai Közlemények feladatait. Ezek közül igen fontos az új levelező és rendes akadémiai tagok székfoglalói nyomán készült írások közzététele, valamint az MTA közgyűlésekhez, a Tudomány Ünnepe rendezvényekhez, vagy egyes osztályülésekhez csatlakozó előadói ülések, előadások anyagának megjelentetése.

Alkalmanként a magyar kémiát képviselő kiválóságokkal készült interjúk is helyet kaptak a MKF lapjain.

Szomorú kötelezettsége a folyóiratnak elhunyt szaktársainkról nekrológok, megemlékezések közzététele.

Esetenként kutatási programok, ösztöndíjakkal, ösztöndíjasokkal kapcsolatos hírek, adatok, könyvismertetések, jelentős kémiai tárgyú rendezvények híryanagjai is helyet kaptak a lapban.

Mindezek, úgy véljük, értékes, hasznos dokumentációiként szolgálhatnak az utókor számára az elmúlt két évtized magyarországi kémiai tudományos közélet eseményeinek, s indokolják a nagy hagyományú Magyar Kémiai Folyóirat fenntartását.

A fentebb elmondottak alátámasztására az alábbiakban néhány tény és számszerű adat szolgálhat:

Eredeti közlemény összesen 20 jelent meg 2004 óta az MKF számaiban, s az átlagosan évi egy publikációt érthetővé tesz a korábban leírtak.

Az intézményi beszámolók sorában az ATOMKI, a BME, DTE, ELTE, a Megújuló Energiák Nemzetközi Lab., az MTA Izotop Intézet, MTA TTK Anyag és Környezetkémiai Int., a Pannon Egyetem, POTE, SZTE, VE, Veszprémi Műszaki Kémiai KI szerepeltek (a BME és SZTE kétszer is), s egy több intézményt, ipari kutató helyet felsorakoztató „Gyógyszeripari Kutatások” című hármas lapszám 23 közleménnyel.

Különösen öröndetes, hogy bár folytonos küzdelmek és rábeszélések árán, de két évtized során összesen mégis 33 PhD értekezés anyagát összefoglaló írás jelent meg a MKF hasábjain.

Az MTA rendezvényekhez kapcsolódva a következő témakörökben került sor előadói ülésekre, amelyek előadásainak nyomán készült cikkek a Folyóirat számaiban kaptak helyet: szénhidrát-kémia, ioncsere-kémia, koordinációs kémia, kolloid-kémia, környezetkémia, NMR spektroszkópia, kvantumkémia, farmakológia, gyógyszerkutatás, számítástechnika, műszeres módszerek, széndioxid, kristallográfia.

Az akadémiai székfoglaló-előadások alapján készült publikációk szerzői: Császár Attila, Dékány Imre, E. Kövér Katalin, Fülöp Ferenc, Hargittai Magdolna, Hermecz István, Horvai György, Hudecz Ferenc, Huszthy Péter, Iván Béla, Jó Ferenc, Kollár László, Marosi György, Nyulászi László, Perczel András, Pukánszky Béla, Sente Lajos és Zrinyi Miklós.

A közelmúlt hazai és külföldön élt/élő kiváló kémikusainak életútját bemutató írások, megemlékezések: Antus Sándor, Austerweil Géza, Angyal István, Bajusz Sándor, Boksay Zoltán, Brücher Ernő, Cornides István, Fülöp Ferenc, Gegus Ernő, Hevesi László, Holly Sándor, Imre Lajos, Kapuy Ede, Kiss Tamás, Kuzmann János, Lipták András, Messmer András, Mester László, Pallos László, Paulik Ferenc, Paulik Jenő, Pavláth Attila, Pálínkó István, Rétey József, Ruff Imre, Széll Tamás, Toldy Lajos, Török Ferenc, Varsányi György, Zsakó János.

Interjúk, könyv- és program-ismertetések, egyedi előadások anyaga tette teljessé a folyóirat húsz évfolyamát. Külön, ünnepi számot szenteltünk az 1956-os forradalom és szabadságharc kémikusokat, kémiai intézményeit érintő történeteinek az 50 éves jubileum alkalmából.

A megemlékezések és nekrológok sajnos hosszú sora kapott helyet a lap számaiban: Ambrus Gábor, Bernáth Gábor, Biczó Géza, E. Kövér Katalin, Fonyó Zsolt, Györgydeák Zoltán, Hangos Istvánné, Hermecz István, Hlavay József, Inczédy János, Kapovits István, Kálmán Alajos, Kucsman Árpád, Kugler Elvira, Lukovits István, Nyiredy Szabolcs, Oláh György, Pais István, Pólos László, Pungor Ernő, Réffy József, Ribár Béla, Sándorfy Kamill, Stájer Géza, Szejtli József, Zsádon Béla.

Itt szeretnék köszönetet mondani a lap szerkesztésében közreműködő munkatársaimnak, mindenek előtt Kotschy András és Huszthy Péter szerkesztőknek, a technikai szerkesztőknek: Nagy Tibor Zsigmondnak, Molnár Istvánnak és Dinnyés Tündének, a szerkesztő Bizottság korábbi és jelenlegi tagjainak: Baranyai Andrásnak, Felinger Attilának, Gelencsér Andrásnak, Jó Ferencnek, Keglevich Györgynek, Kilár Ferencnek, Nagypál Istvánnak, Szakonyi Zsoltnak, Szilágyi Lászlónak és Wölfling Jánosnak.

Fontos kötelezettségemnek tekintetem, hogy a minden évfolyam utolsó lapszámához írott főszerkesztői levélben köszönetet mondjak a folyóiratban közzétett írások bírálóinak. Ezt a hagyományt folytatva a Szerkesztőség, a Magyar Kémikusok Egyesülete és a magam nevében, ezúttal is szeretném köszöntöket kifejezni a kéziratokat elbíráló szakembereknek önzetlen, szakszerű és gondos munkájukért. A 129. évfolyam számaiban megjelent közleményeket alábbi kollégáink lektorálták: Bényei Attila, Bozó Éva, Csámpai Antal, Drahos László, Frank Éva, Frigyes Dávid, Gelencsér András, Haszpra László, Hegedűs László, Inzelt György, Kiss Éva, Kollár László, Kónya Zoltán, Láng Győző, Mernyák Erzsébet, Mika László Tamás, Náray-Szabó Gábor, Ötvös Sándor, Perjési Pál, Pintér István, Skodáné Földes Rita, Szalay Roland, Szöllősi György, Tungler Antal, Vékey Károly, Volk Balázs, és Weidinger Tamás.

Végül néhány szó a jelen, főszerkesztőségemmel utolsóként megjelenő kettős lapszámról, a 129. évfolyam 2023. évi 3. és 4. füzetéről:

Nagy öröm számomra, hogy sikerült megvalósítani a kezdetektől ápolta számomra különösen fontos tervem: egy nagyrészt határon kívül tevékenykedő magyar kémikusok

írásaiból álló MKF-számot. A 2023/3-4 lap szerzői között erdélyi és vajdasági magyar vegyészkutatók írásai látnak napvilágot. Remélem, hogy a Magyar Kémiai Folyóiratnak még sok jövőendő évfolyama nyújt fórumot a magyar kémiai kutatásoknak, s a jelen „határon kívüli” lapszámot továbbiak is követik majd.

Leendő utódomnak a főszerkesztői megbízatásához elhivatottságot, sok energiát, kitartást és sok sikert kívánok, az olvasóknak, előfizetőknek, a fenntartó intézményeknek, s kiemelten a MKF szerkesztői munkájában résztvevő munkatársaimnak hálásan köszönöm a bizalmat, támogatást és a lelkes közreműködést.

Legvégül ezúttal is köszönöm a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya anyagi támogatását, amellyel a folyóirat megjelentetését segítette, a megjelent közlemények szerzőinek, hogy írtásaik közzétételére a Magyar Kémiai Folyóiratot választották, az előfizetőknek és olvasóknak pedig a folyóirat iránti bizalmukat, érdeklődésüket és támogatásukat.

Budapest, 2023. december

Nekrológ egy igaz emberről

MEZŐ Gábor*

MTA-ELTE Peptidkémiai Kutatócsoport, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

Életének 88. évében, 2023. október 31-én elhunyt Dr. Lőw Miklós, a Kémiai Tudományok Doktora, a hazai peptidkémiai kutatások meghatározó alakja.



Lőw Miklós a génjeiben hordozta a kémia szeretetét. Szülei mindketten természetrajz-kémia szakot végeztek a Budapesti Tudományegyetemen. Édesapját, akit még Eötvös Loránd, Than Károly és id. Lengyel Béla is tanított, nagyon korán elvesztette. Így édesapjával a kémia szépségéről és rejtelméről már nem tudott beszélgetni. Mégsem volt kérdés számára, hogy az „Alkimista” készlet lett legkedveltebb „játékszere”, egyszerű kémiai kísérletek elvégzésére áldozta minden zsebpénzét, és önképzéssel pótolta az iskolai kémia oktatás hiányosságait. Ezt olyan sikerrel tette, hogy – az azokban az időkben nem túl szerencsés – értelmiségi származása ellenére elsőre, 1954-ben felvételt nyert az ELTE TTK Vegyész Szakára. Számos kiváló professzor oktatta, de leginkább a szerves kémia és az azt oktató Bruckner Győző professzor volt meghatározó hatással a későbbi szakmai életére. Az egyetem elvégzését követően, mint óraadó, több egyetemen is kamatoztatta Bruckner pro-

fesszortól tanult szabatos, jól tagolt, lényegre törő előadói és a szigorú, de következetes, tanító vizsgáztatási stílusát. Lőw Miklós végtelenül szerény ember volt. Egy humoros anekdota formájában került elő egy vele készített beszélgetésből, hogy Bruckner professzor is célzott arra, hogy más kolléga lehetne szerényebb, és volna is neki mire. Hatalmas tudással és lényeglátással rendelkezett, és a hibák sosem kerültek el a figyelmét. Ha kritikát fogalmazott meg, akkor is mély tisztelettel beszélt a kollégáival, tanítványaival, és a kritikát végül jó szándékú tanácsként, tanításként adta át a másik személynek. Soha nem törekedett pozíciókra, figyelemre. Ha valamivel megbízták, akkor azt maximális odaadással, a legjobb tudása szerint végezte.

Lőw Miklós 1959-ben a Kőbányai Gyógyszerárugyár peptidkémiai kutatólaboratóriumában kezdte el gyógyszerkutatói pályafutását. Abban az időben további két intézmény kutatóival együttműködve (ELTE, Szerves Kémiai Tanszék és a Gyógyszerkutató Intézet) közösen kezdték el az ACTH (adrenokortikotróp hormon) 1-28-as biológiailag aktív fragmentének első kémiai szintézisét és a termék vizsgálatát. Ebben a tudománytörténeti szempontból is jelentős munkában fontos szerepet játszott Lőw Miklós, többek között méretnövelt szintézisek kidolgozásában, a mellékreakciók visszaszorításában és szerkezet felderítésben. A későbbiekben még számos peptidalapú gyógyszer kifejlesztésének kísérleteiben vett részt. Intenzív kutatómunkájának megkoronázásaként 1990-ben megszerezte a Kémiai Tudományok Doktora címet, majd elnyerte a Zemplén Géza Fődíját és a Náray-Szabó István Tudományos Díjat. Lőw Miklós 1993-tól a Richter Gedeon Nyrt. Kémiai kutatási főosztály-vezetője lett. Az oktatástól sosem szakadt el. Ezt a tevékenységét az ELTE és a BME címzetes egyetemi tanári, a Semmelweis Egyetem pedig egyetemi magántanári címmel ismerte el. Egy interjúban két útravalóval segítette fiatal pályatársait. Az egyik, hogy munkájuk közben igyekezzenek megkeresni a jelenségek mögött meghúzódó okokat is, mert ezek felderítése sok örömet ad. A másik, hogy ne sajnálják a tanításra fordított időt, hiszen az szélesíti és mélyíti tudásukat, és azt értjük meg igazán jól, amit jól el is tudunk magyarázni. Lőw Miklós ezen tanácsait fogadjuk meg!

Isten Veled, Miklós! Szívünkben örökre velünk maradsz.

* Tel.: +36 1 372 2500 / 1426, e-mail: gabor.mezo@ttk.elte.hu

A true man passed away

Dr. Miklós Lőw, Doctor of the Hungarian Academy of Sciences in Chemical Sciences and a decisive person in Hungarian peptide chemistry research, passed away on October 31, 2023, at the age of 88.

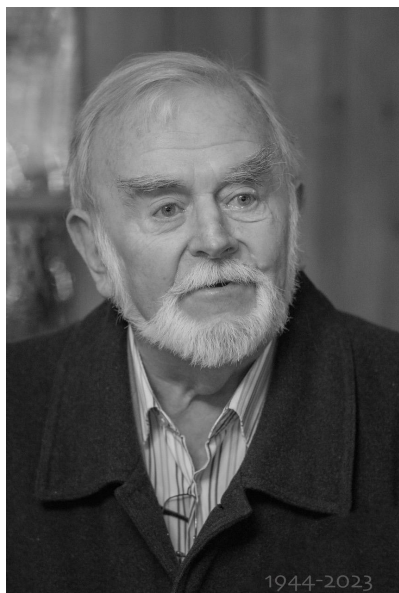
Miklós Lőw carried his interest in chemistry in his genes. His favorite game was *The Alchemist*, and he did simple chemistry experiments as a child. After secondary school he was admitted to the Chemistry Department, Faculty of Natural Science of ELTE in 1954. He was taught by many excellent professors, but organic chemistry and Professor Győző Bruckner, who taught it, had a decisive influence on his later professional and personal life. He started his pharmaceutical research career in 1959 in the peptide chemistry research laboratory of the Pharmaceutical Company in Kőbánya. As his first research work, he participated in the histori-

cally important synthesis and structural study of ACTH fragment 1-28. He had vast knowledge and had a sense to see the essentials, and mistakes never escaped his attention. But he passed on his criticisms as well-intentioned advice or teaching to colleagues and students, whom he greatly respected. He advised his young colleagues to try to find the reasons behind the phenomena during their work, because discovering them gives a lot of pleasure. Furthermore, do not regret the time spent on teaching, as it broadens and deepens the knowledge that helps to explain things well. For his scientific work and excellent teaching attitude were honored by many prizes.

God be with you, Miklós! You will stay with us forever in our hearts.

In memoriam Dr. Simay Antal

SIMAY Antalné*, SIMAY Győző**



A kémiai tudományok kandidátusa, a Chinoin korábbi kutatója, a Gyógyszerkutató Intézet utolsó ügyvezető igazgatója, életének 80. évében, méltósággal és türelemmel viselt pár hetes szenvedés után, 2023 nyarán elhunyt.

Simay Antal 1944 márciusában született Budapesten, a világháború viharában örmény ősök leszármazottjaként. Kisgyermekkorában vidám és boldog volt egy nagy, összetartó családban. A családot az államosítást követően meghurcolták, kitelepítették, így kényszerűségből az általános iskoláit nyolc különböző iskolában végezte végig kitűnő eredménnyel. Az új iskolákban beilleszkedve újra és újra bizonyított, magát elfogadtatta és ezt későbbi élete során is sikerrel alkalmazta és hangoztatta ennek előnyeit.

A kémia tudatos választása volt, 1962-ben érettségizett a Petrik Lajos Vegyipari Technikumban. Ugyanezen évtől a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karának hallgatója, 1963-tól Népköztársasági ösztöndíjasként. 1967-ben szerezte meg vegyészmérnöki oklevelét, gyógyszer ágazaton, ezt követően a Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Kutatási Főosztály munkatársa, majd 1983-tól kutatási osztály vezetője lett.

Kutató vegyészmérnökként részt vett több gyári kutatási témában, így pl. a rodenticid hatású karbamoil-Norbormi-

de és a fungicidként forgalmazott Benomyl szintézisének kidolgozásában. Részt vett továbbá az originális anti-parkinson gyógyszer, a Selegiline nemzetközi törzskönyvezési dokumentációjának összeállításában, és potenciális utódvegyületeinek kutatásában. Originális kutatási tevékenysége általában biológiailag aktív heterociklusos vegyületek szintézisére, elsősorban amino-pirazolok új, speciális reakcióinak tanulmányozására irányult.

E témakörben készített disszertációival 1979-ben a BME-n műszaki doktori, 1985-ben az MTA-n a kémiai tudomány kandidátusa címet szerezte meg. 1976-ban a kiváló feltaláló, majd 1985-ben kiváló dolgozó címmel tüntették ki. 1993-ban Eötvös Lóránt díjat kapott. Több mint 80 tudományos publikáció, ill. szabadalom társszerzője.

1978-80 között félétét ösztöndíjasként, további félétét meghívott tudományos főmunkatársként dolgozott a Rijksuniversiteit Utrecht (Hollandia) Szerves Kémiai Tanszékén, ahol bioaktív pteridin-származékok szintézisével foglalkozott. 1986-88-ban Nicholas Bodor professzor meghívására két évet dolgozott meghívott kutatóként a University of Florida (Gainesville, FL, USA) Gyógyszerkémiai Intézetében, ahol bekapcsolódott az úgynevezett lágy gyógyszerek és a kémiai hordozórendszerek nemzetközileg akkoriban indult kutatásába, főleg ophtalmológiai célú béta-blokkoló ketonoximok szintézisével és vizsgálatával foglalkozott.

1988-ban hazatérve a budapesti Gyógyszerkutató Intézetben folytatta munkáját, előbb a Szintetikus Főosztály helyettes vezetőjeként, 1989-től a kémiai és biotechnológiai területekért felelős tudományos igazgatóhelyettesként, 1999-től 2006-ig, nyugdíjba vonulásáig cégvezető igazgatóként. Részt vett az Intézet szinte valamennyi kutatási-fejlesztési programjában. Jelentősebb eredmények: az eredeti trombin-inhibitor Efegatran klinikai fejlesztése az amerikai Eli Lilly céggel kötött licenz-szerződés keretében, az originális anti-epileptikum Talampanel klinikai vizsgálatra juttatása és utódvegyületei körében a német Schering céggel folytatott több éves kooperáció, valamint a lágy szteroid gyulladásgátló Etiprednol komplett preklinikai fejlesztési dokumentációjának kidolgozása. A sok sikeres fejlesztési és kutatási téma közül kiemelendő a világpiacra sikeres Mavenclad orális sclerosis multiplex gyógyszer, aminek a meghatározó kifejlesztését és első klinikai kipróbálását az Intézet végezte.

* Tel.: +36 30 200 2128, e-mail: antal.simay@yahoo.com

** Tel.: +36 20 996 1981, e-mail: simaygyozo@gmail.com

A 90-es évek végére az Intézet nagyon nehéz helyzetbe került és Bodor professzor közbenjárásával a floridai székhelyű IVAX Corporation vette meg. Ekkor kezdődött az Intézet fellendülése, kutatási-fejlesztési kapacitásának növelése, Bodor professzor vezetésével, akinek helyettese, hazai „jobb keze” volt Simay Antal.

1988 és 2006 között a Gyógyszerkutatóban töltött éveket nagyon sok munka, küzdelem, kitartás jellemezte. Harcolt az intézetért, a kollégáiért, az igazságért és a kitűzött célját soha nem adta fel. 2006-ban, miután a TEVA megvásárolta az IVAX-et, az Intézet felszámolását nem vállalta fel, önként nyugdíjba vonult. Később sem távolodott el teljesen a szakmától, mert az „Alapítvány a Magyarországi Gyógyszerkutatásért” közhasznú szervezet kuratóriumi tagja, majd elnöke lett, valamint a „Richter Gedeon Talentum Alapítványának” kuratóriumi tagja volt haláláig. Utolsó éveiben még részt vett néhány GYKI-ra vonatkozó anyagnak a Vegyészeti Múzeum részére történő összegyűjtésében.

Idézve Bodor professzor búcsúbeszédjében elhangzottakat: „Dr. Simay Antal egy kiváló tudós volt, aki a gyógyszerkutatás és fejlesztés minden vonatkozását tökéletesen ismerte. Egyenes, barátságos segítőkészsége mindenki által megbecsült és tiszteletet parancsolt. Távoztása óriási veszteség.”

Válogatott publikációk:

1. Mátyus, P.; Varga, I.; Retteg, T.; Simay, A. et al. *Frontiers In Medicinal Chemistry* 3: 1 pp. 113-124., 12 p. **2006**
2. Mátyus, P.; Varga, I.; Reggeti, T.; Simay, A.; Kállay, N.; Károlyházy, L.; Kocsis, A.; Varró, A.; Péntes, I.; Papp, JGy: *Current Medicinal Chemistry* 11: 1 pp. 61-69., 9 p. **2004**
<https://doi.org/10.2174/0929867043456232>
3. Szabó, K.; Tarnawa, I.; Varga, I.; Hársing, LG.; Horváth, K.; Mátyus, P.; Angyal, A.; Boros, S.; Papp, A.; Szabó, E. et al.: *Magyar szabadalom*, **1999**, P0104220, NSZO: C07D-513/04; A61P-025/28; C07D-498/04; A61K-031/55
4. András, F.; Angyal, A.; Berzsenyi, P.; Boros, S.; Hársing, LG.; Horváth, K.; Mátyus, P.; Moravcsik, I.; Papp, A.; Simay, A. et al.: *Nemzetközi szabadalom*, WO0027851.
5. Andrasi, F.; Angyal, A.; Berzsenyi, P.; Boros, S.; Hársing, L.; Horváth, K.; Mátyus, P.; Moravcsik, I.; Papp, A.; Simay, A. et al.: *Nemzetközi szabadalom*, WO2000027851A1
6. Abraham, G.; Andrasi, F.; Berzsenyi, P.; Csuzdi, E.; Hamori, T.; Horváth, K.; Ling, I.; Moravcsik, I.; Pallagi, I.; Simay, A. et al.: *Nemzetközi szabadalom*, WO9906408A1
7. Papp, JGy.; Varró, A.; Mátyus, P.; Varga, I.; Retteg, T.; Druga, A.; Simay, A.; Moravcsik, I.: *Nemzetközi szabadalom*, **1998**, WO 99/29655, 10.12.98, NSZO: C07C 217/18; 311/08; 233/36; 335/20; 275/40; A61K 31/135; 31/18; 31/165; 31/17
8. Abraham, G.; Andrasi, F.; Berzsenyi, P.; Csuzdi, E.; Hamori, T.; Horváth, K.; Ling, I.; Pallagi, I.; Schering, Aktiengesellschaft.; Simay, A. et al. *Nemzetközi szabadalom*, WO9728135A1
9. Csuzdi, E.; Hamori, T.; Abraham, G.; Sólyom S.; Tarnawa I.; Berzsenyi P.; András, F.; Ling I.; Simay A.; GÁL M. et al.: *Nemzetközi szabadalom* **1996**, WO1997028163A1
10. Mátyus, P.; Varga, I.; Zará, E.; Mezei, A.; Behr, A.; Simay, A.; Haider, N.; Boros, S.; Bakonyi, A.; Horváth, E et al.: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 7: 22 pp. 2857-2862., 6 p. **1997**
[https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(97\)10089-0](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(97)10089-0)
11. Mátyus, P.; Hársing, L.; Karim, M.; Kosary, J.; Papp, A.; Simay, A.; Tilahun, Y.; Tomori, E.; Horváth, E.; Horváth, K. et al.: *USA szabadalom*, US6194411 (B1); US6248907 (B1),
12. Mátyus, P.; Hársing, L.; Karim, M.; Kosary, J.; Papp, A.; Simay, A.; Tilahun, Y.; Tomori, E.; Horváth, E.; Horváth, K. et al.: *Nemzetközi szabadalom* **1996**, WO9638441
13. Mátyus, P.; Hársing, L.; Karim, M.; Kosary, J.; Papp, A.; Simay, A.; Tilahun, Y.; Tomori, E.; Horváth, E.; Horváth, K. et al.: *Nemzetközi szabadalom*, CAN126:104098, WO9638441A1, Hamori T.; Tarnawa I.; Solyom S.; Berzsenyi P.; Birkas, Falghe E.; Andrasi F.; Ling I.; Hasko T.r.; Kapus G.r.; Szoelloesy M. et al.: *Német szabadalom*, **1994**, DE4428835A1
14. Botka, P.; Hamori, T.; Ling, I.; Moravcsik, I.; Simay, A.; Solyom, S.: *Nemzetközi szabadalom*, **1993**, WO1995001357A1
15. Takács, K.; Simay, A.; Hársányi, K.; Korbonits, D.: *Magyar Kémiai Folyóirat* (1895-1996) 76: 5 pp. 257-259., 3 p., **1970**
16. Simay, L. Prókai, N. Bodor: *Tetrahedron*, 45, 4091-4102, **1989**
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)81305-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)81305-3)
17. Patthy, B.M.; Seres, G.; Tóth-Sarudy, É.; Hazai, I.; Pallagi, I.; Simay, A.; Bodor N.: *Pharmazie*, 63, 210-216 **2008**

In Memoriam Antal Simay

Dr. Antal Simay, Candidate of Chemical Sciences, former Deputy Head of Research at Chinoin Pharmaceutical Co., Deputy Institute Director and Chief Operating Officer (COO) of the Institute for Drug Research, Budapest, passed away in the Summer of 2023 in his 80th year. Born in 1944 in Budapest, he was always fascinated by chemistry, graduating in 1962 from the 'Petrik Lajos Chemical Technical School.' In 1967 he received the Chemical Engineer degree at the prestigious Budapest Technical University, a Ph.D. in 1979 and a Candidate in Science degree in 1985. Dr. Simay joined Chinoin Pharmaceutical Co., in 1967 as a Researcher, and was promoted to Head of Research in 1983. In 1978-80, worked as a Visiting Scientist at Rijksuniversiteit Utrecht (Holland).

Invited by Professor Nicholas Bodor in 1986, Dr. Simay spent two years at the University of Florida (Gainesville) doing research in the novel field of retrometabolic drug design. In 1988, he was recruited to join the Institute for Drug Research (IDR) Budapest as Director of Research. From 1999 until his retirement in 2006,

he served there as Deputy Institute Director and Chief Operating Officer. During his career, Dr. Simay was involved in a variety of new drug research projects such as the thrombin inhibitor Efegatran, the anti-Parkinson drug Selegiline, the antiepileptic drug Talampanel, the soft steroid Etiprednol and the oral multiple sclerosis drug Mavenclad, to name just a few. Dr. Simay received numerous awards, such as 'Outstanding Inventor' (1976), 'Outstanding Researcher' (1985), Eötvös Lóránt díj (1993).

He authored or coauthored some 80 scientific publications and patents.

Always contributing to his field, after retirement he remained active in various academic and professional organizations. To quote Professor Bodor's farewell speech, "Dr. Antal Simay was an outstanding scientist and a recognized expert in drug research and development. He was a loyal friend, respected and loved by everyone. His departure is an irreparable loss."

Az újvidéki Kémia, Biokémia és Környezetvédelem Intézet rövid története

BARTA HOLLÓ Berta*

Természettudományi Kar, Újvidéki Egyetem, Dositej Obradović tér 3, 21000 Újvidék, Szerbia

Az Újvidéki Egyetemen 1961-ben alakult meg az első Kémia Tanszék a Filozófiai Kar keretében. Ezt megelőzően a Mezőgazdasági-, a Technológiai- és az Orvostudományi Karon folyt felsőfokú kémiatanítás. Eleinte a belgrádi Természettudományi-, illetve az újvidéki Technológiai Kar tanárai adtak elő az újonnan alakult Kémia Tanszéken. Érthető módon az első években a tantervek is a fent említett karokról átvettek, melyekből tevődtek össze. Eleinte ezeknek a karoknak a hallgatói közös kurzusokat hallgattak. Majd ahogyan a korabeli társadalom igényei és a Kémia Tanszék hallgatóinak száma is nőtt, igény mutatkozott állandó tanárok alkalmazására és saját, korszerű tantervek összeállítására.

A Tanszék növekedésével 1962-ben létre jöttek a feltételek egy önálló Kémiai Intézet megalapítására. Ezen intézet alkalmazottai tanították a kémiai tárgyakat az Újvidéki Egyetem minden karán, ahol a tantervben szerepelt valamilyen kémia-alapú tárgy. A Kémiai Intézet jogilag teljesen önálló tagja volt az Egyetemnek egészen 1993-ig, amikor beolvasztották a Természettudományi Karba (TTK) és így működött a következő évtizedben. 2003-ban az Intézetet átnevezték Departman-ná és egyike lett a TTK-t alkotó öt Intézetnek: Kémia, Biológia, Földrajz és turizmus, Matematika és Fizika.

A 2010/11-es tanévben újabb névváltoztatás következett és azóta Kémia, Biokémia és Környezetvédelem Departmanként működik. Jelenleg a TTK az Újvidéki Egyetem második legnépesebb intézménye több, mint 600 alkalmazottal és több ezer hallgatóval, akik 45 akkreditált képzési program valamelyikén vesznek részt.

Annak ellenére, hogy eleinte az összes karok kémiatanítási igényét hivatott kiszolgálni a mai intézmény elődje, mára már a kémiaoktatást minden kar saját professzorai végzik. Intézetünk vegyészek, környezetkémikusok, biokémikusok és környezetanalitikusok képzésével foglalkozik alap-, mester-, és a doktori képzés szintjén. Oktatóink a 7 tanszék valamelyikének tagjai: Analitikai kémia-, Biokémia-, Fizikai kémia-, Technológia- és Környezetvédelem-, Oktatásmetodika-, Szerves kémia-, valamint Általános- és

Szervetlen kémia Tanszék. Napjainkban az Analitikai kémia Tanszéken három magyarjű kolléga dolgozik: dr. Vastag Gyöngyi professzorasszony, Bognár Szabolcs és Cakó Bagány Nikolett doktoránsok, a Biokémia Tanszéken Farkas Sándor végzős doktoráns (rövidesen már megvédi a doktori tézisé), a Szerves kémia Tanszéken MSc. Forró Eszter és Arcson Ottó szakmunkatársak és jómagam, dr. Barta Holló Berta az Általános- és Szervetlen kémia Tanszéken.

A korábbi években is dolgoztak az Intézetben sikeres magyar professzorok és asszisztensek, sőt az első tanárok között voltak magyarok is, mint dr. Kiss Tibor és dr. Halasi Rózsa. Sokan ma már nyugállományba vonultak: dr. Surányi Terézia, dr. Mészáros Szécsényi Katalin, dr. Csanádi János, dr. Češljević Valéria, dr. Halasi Tibor, míg mások sajnos már nincsenek közöttünk: dr. Zsigrai István, dr. Gaál Ferenc és dr. Guzsány Valéria. Egy ideig intézményünk hírnevét öregbítették dr. Borbély Mária, dr. Üveges Erika, mr. (magiszter) Rehák Nándor, és később dr. Papp Zsigmond is, akik a TTK-n töltött évek után más intézményekben kamatoztatják vagy kamatoztatták tudásukat és tapasztalataikat.

Megjegyzés

Ez az összefoglalás az Intézet történetével foglalkozó évkönyvek alapján készült.

Hivatkozások

1. Abramović, B.; Šojić, D.; Matijević, B.; Trivić, S.; Kuhajda, K.; Srećo, B.; Jovanović, L.; Jović, B.; Tubić, A.; Adamov, J.; Đaković-Sekulić, T.; Lalović, M.; Ćirin-Novta, V.; Grbović, L. *50 godina od Zavoda do Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet*: Novi Sad, **2012**.
2. *30 godina prirodnih i matematičkih nauka, 15 godina Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu*; Žigrai, I.; Glumac, S.; Carić, S.; Hadžić, O.; Ćurčić, S. Ed.; Prirodno-matematički fakultet: Novi Sad, **1985**.

* Tel.: +381 21 485 2746, e-mail: berta.hollo@dh.uns.ac.rs

The short history of the Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection

The first Department of Chemistry of the Faculty of Philosophy was founded in 1961. A year later it became the Institute of Chemistry, an independent institute of the University of Novi Sad. In 1993 it became part of the Faculty of Sciences but did not change its name until 2003. Then it was named to Department of Chemistry. Later, in the school year 2010/2011 its name was changed to the Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection. This Department is responsible for teaching and educating future chemists, biochemists, environmental chemists, and

environmental analytics at the bachelor, master, and PhD levels. Our professors, assistants, and researchers are organized into seven chairs: Analytical Chemistry, Biochemistry and Natural Products Chemistry, Physical Chemistry, Chemical Technology and Environmental Protection, Chemistry teaching methodology, Organic Chemistry, and General and inorganic chemistry. Among the staff of the Department were and still are Hungarian professors, researchers, and technicians also.

Kutatói pályafutásom

BARTA HOLLÓ Berta*

Természettudományi Kar, Újvidéki Egyetem, Dositej Obradović tér 3, 21000 Újvidék, Szerbia

Vegyész pályafutásom 2003-ban kezdtem az Újvidéki Egyetem Természettudományi Karán, okleveles vegyész-biokémikus szakon. A kutatómunkával másodéves egyetemi hallgatóként kezdtem megismerkedni, amikor először indultam a Vajdasági Magyar Tudományos Diákköri Konferencián (VMTDK) 2004-ben. Témavezetőim dr. Mészáros Szécsényi Katalin és dr. Vukadin Leovac voltak. A koordinációs kémiai csoport akkori projektjeinek megfelelően, fémkomplexek szintézisével és szerkezeti jellemzésével foglalkoztunk. Ez a fajta diák-kutatói tevékenység végig kísérte egyetemi tanulmányaimat és a következő években is részt vettem a VMTDK-on.

Tanulmányaim befejeztével koordinációs kémia tárgykörben a 3,5-dimetilpirazol-1-karboxamidin cinkel és kadmiummal alkotott komplexének szintézise és jellemzése címmel írtam a diplomamunkám dr. Mészáros Szécsényi Katalin vezetésével, amit 2007. szeptemberében védtem meg. A tanulmányi folyamat akkori reformjainak köszönhetően a magiszteri tanulmányokat megszüntették, ezért közvetlenül az egyetemi diplomám megszerzése után doktori képzésre jelentkeztem. Így lettem az Általános és Szervetlen Kémia Tanszék keretein belül működő koordinációs kémiai kutatócsoport tagja.

Ettől kezdve a pirazol-származékok koordinációs kémiájával foglalkoztam, [1-3] és a különböző átmenetifém-ionok, oldószerek, és egyéb reakciófeltételek hatását vizsgáltam a reakciótermékek összetételére és szerkezetére. Kutatásaim során használtam kereskedelembe elérhető és saját magam által előállított pirazol-származékokat is. A vegyületek jellemzésére használt módszerek közül elsajátítottam a moláris vezetőképesség, illetve mágneses szuszceptibilitás mérését, valamint a krisztallográfiai adatok felhasználását a többi eredmény értékeléséhez. Mélyrehatóan foglalkoztam a vegyületeim IR-spektrumainak tanulmányozásával és asszignációjával. Ehhez nagyban hozzájárult, hogy a CEEPUS II program keretében 2010. márciusában egy hónapot töltöttem a DFT számítások megismerése érdekében a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Karán, ahol dr. Kovács Attilától tanultam az IR spektrumok értékelésének kvantumkémiai aspektusait. Eközben egy új mérési lehetőségként, termoanalitikai készülék érkezett az intézményünkbe, amelynek használatát Mészáros professzor asszony mellett sajátítottam el.

Kutatói munkám során egyre nagyobb hangsúlyt kapott a vegyületek jellemzése, a szintézisek mellett. Doktori disszertációm is a korábbi tevékenységeimből származó eredmények összességéből született meg. Összefoglalja különböző potenciálisan biológiailag aktív pirazol-alapú komplex-sorozatok szintézisét, infravörös spektrumaik analízisét és termogravimetriás jellemzését. [4] Doktori értekezésem 2011-ben készült el és az év szeptemberében védtem meg. 2013-ban Domus Hungarica magyarországi ösztöndíjjal a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Karán 10 hetet töltöttem továbbképzésen a termogravimetria-tömegspektroszkópiás (TG-MS) csatolt mérésekkel kapcsolatban dr. Szilágyi Imre Miklós vezetésével. A csoportjával kialakult szakmai kapcsolat jelenleg is aktív.

A termoanalitikai munkának köszönhetően bepillantást nyertem a polimerek és kerámiák világába. [5-8] Együttműködésem a polimer kutatócsoporttal folyamatos. Doktori értekezésem védeke óta továbbra is a fő kutatási területem a komplex vegyületek szintézise és termoanalitikai jellemzése. [9-12] Összefüggéseket kerestünk az új vegyületeink antimikrobiális, antioxidáns vagy éppen citotoxikus hatása, szerkezete és termikus tulajdonságai között, ami hozzájárul a vegyületek mélyrehatóbb jellemzéséhez és alapot adott újabb és kedvezőbb tulajdonságú komplexek tervezéséhez és szintéziséhez.

Követve az aktuális kutatási trendeket, kutatócsoportunk a későbbi felhasználás lehetősége szempontjából ígéretes komplexek előállítását célozta meg. Így egy, a Szerb Köztársaság Tudományos Alapja által támogatott projekt keretében szén-dioxidot megkötő fémorganikus polimerek (metal-organic frameworks, MOF) szintézisével és jellemzésével is foglalkozunk. Ezen a kutatási útvonalon haladva folytattuk a munkát egy a Vajdaság Autonóm Tartomány által finanszírozott projekt keretében és porózus koordinációs polimereket szintetizáltunk és jellemeztünk a rendelkezésünkre álló eszközökkel. [13]

A koordinációs polimerek mellett nem hanyagoltuk el az egyszerűbb, főként monomer komplexeket sem. A nitrogén-tartalmú heterociklusos szerves ligandumok a konjugált kettős kötéseknek köszönhetően gyakran foto-aktívak, vagyis alkalmasak fény/elektromágneses sugárzás elnyelésére, tárolására és/vagy emissziójára. [14] Ezért alkalmas

* Tel.: +381 21 485 2746, e-mail: berta.hollo@dh.uns.ac.rs

ligandum-központi atom kombinációk esetén vizsgáljuk az antimikrobiális, antioxidáns és hasonló tesztek mellett a komplexek fotolumineszcens tulajdonságait is. A krisztallográfiai és termoanalitikai technikák kombinálásával pedig tanulmányozhatjuk a komplexek kristályainak pórusait. Az említett mérések eredményei alapján következtetni lehet a pórusok méretére, a pórusokat határoló funkciós csoportok polaritására és meghatározható, hogy mely kis molekulákat képes egy-egy komplex a pórusaiban megkötni. [14,15]

A Belgrádi Egyetem Vegyészeti Karának egyik koordinációs kémiai kutatócsoportjával is együttműködöm, melyet dr. Tamara Todorović és dr. Nenad Filipović vezet. Ezen együttműködés keretében szintén potenciálisan biológiai és/vagy fotokémiai aktív koordinációs vegyületek termoanalitikai jellemzésében veszek részt. [16,17]

Másik jelentős tudományos együttműködésem a Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetében működő komplexkémiai kutatócsoportjával alakult ki, melyet dr. Kótai László vezet. Ezzel a csoporttal olyan komplex vegyületek előállításával és jellemzésével foglalkozunk, amelyek bomlástermékei különböző felhasználású vegyes fém-oxidok. Ezek a komplex vegyületek gyakran kvázi-intramolekuláris redox rendszerek, melyek tulajdonságainak hőmérsékletfüggése különösen nagy szerepet játszik az elbontásuk és így későbbi felhasználásuk során is. A kutatások eredményeit számos cikkben, több nemzetközi folyóiratban közzétettük, melyek közül a legfontosabbakat a hivatkozások között tüntettem fel. [10,12,18,19]

Cikkeim mellett két könyvfejezetnek is társszerzője vagyok. Mészáros Szécsényi Katalin professzorasszonnyal a Simultaneous DSC Techniques című fejezeten dolgoztunk közösen, mely a nemrég megjelent The Handbook of Differential Scanning Calorimetry című könyv része. [20] Dr. Mirjana Radanović-tal a Some Aromatic Schiff Bases and Their Metal Complexes című fejezetet írtuk, mely a Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry című könyv része. [21]

A vegyész-biokémikus oklevél megszerzése után 2007-től az Újvidéki Egyetem Általános- és Szervetlen Kémia Tanszéken vettem részt az oktatásban. Intézményünkben hagyományosan a kutatógyakorlatok és a kutató munkatársak a tantárgyakhoz tartozó laboratóriumi gyakorlatok vezetésében vesznek részt. Általános kémiából és szervetlen kémiából a karrierem kezdete óta tartok gyakorlatokat elsőéves hallgatóknak. A PhD fokozat megszerzése után kineveztek tudományos munkatárssá 2012-ben, majd 2015-ben kaptam meg a docensi kinevezésem, ami Szerbiában az első tanári kinevezés. Docensként ajánlhattam termoanalitikai tantárgyat a tárgylistánkra. Ennek köszönhetően az alap- és a mesterképzéses, valamint a PhD hallgatók is választhatnak e tantárgyak közül. Számukra készült segédanyag is a mérési gyakorlatok könnyebb követésére. [22] 2020-tól tartok előadásokat a felsőbb évfolyamokon, illetve

a mesterképzésben résztvevő hallgatóknak. A 2021/22 és 2022/23-as tanévben a biológiatanár szak elsőéveseinek Mirjana Radanović kolléganőmmel közösen tartottam előadásokat kémiából. Ez a tantárgy felölelte az általános és szervetlen kémia mellett a szerves kémiát és érintette a biokémiát is. 2022-ben neveztek ki egyetemi tanárnak (associate professor).

A tudományos és oktatói munka mellett többször is előadó voltam a Vajdasági Magyar Pedagógusok Egyesületének akkreditált, nyári tanárképző programján, az Apáczai Nyári Akadémián. A Vajdasági Autonóm Tartomány Oktatásügyi Titkársága meghívására pedig többször is az általános- és középiskolai kémiatanárok licencvizsgáin a vizsgabizottság tagja voltam.

Tagja vagyok az MTA külső köztestületének és a Szerb Kémiai Társaságnak.

Köszönetnyilvánítás

Tudományos munkámat a Szerb Köztársaság Tudományos Alapjának PROMIS programja (No. 6066708, CASCH-MOF), a Tudomány-, Technológiai, Fejlesztési és Innovációs Minisztériumának keretprogramja (No. 451-03-47/2023-01/200125), és a Tartományi Felsőoktatási és Tudományos Titkárság (No. 142-451-2197/2022) támogatta.

Hivatkozások

- Holló, B.; Tomić, Z.D.; Pogány, P.; Kovács, A.; Leovac, V.M.; Szécsényi, K.M. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 3881-3889. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.08.020>
- Holló, B.; Jašo, V.; Leovac, V.M.; Divjaković, V.; Kovács, A.; Mészáros Szécsényi, K. *J. Coord. Chem.* **2013**, *66*, 453-463. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.761338>
- Holló, B.; Rodić, M.V.; Bera, O.; Jovičić, M.; Leovac, V.M.; Tomić, Z.D.; Mészáros Szécsényi, K. *Struct. Chem.* **2013**, *24*, 2193-2201. <https://doi.org/10.1007/s11224-013-0270-9>
- Holló, B. Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2011. [https://www.cris.uns.ac.rs/DownloadFileServlet/Disertacijadisertacija.pdf?controlNumber=\(BISIS\)76881&fileName=disertacija.pdf&id=96&licenseAccepted=true](https://www.cris.uns.ac.rs/DownloadFileServlet/Disertacijadisertacija.pdf?controlNumber=(BISIS)76881&fileName=disertacija.pdf&id=96&licenseAccepted=true)
- Poreba, R.; Špirková, M.; Pavličević, J.; Budinski-Simendić, J.; Mészáros Szécsényi, K.; Holló, B. *Compos. Part B-Eng.* **2014**, *58*, 496-501. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.006>
- Ristić, I.S.; Barta Holló, B.; Budinski-Simendić, J.; Mészáros Szécsényi, K.; Cakić, S.; Szilágyi, I.M.; Pokol, G. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *119*, 1011-1021. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4242-0>
- Bera, O.; Pilić, B.; Pavličević, J.; Jovičić, M.; Holló, B.; Mészáros Szécsényi, K.; Špirkova, M. *Thermochim. Acta*, **2011**, *515*, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.006>
- Barta Holló, B.; Ristić, I.; Budinski-Simendić, J.; Cakić, S.; Szilágyi, I.M.; Mészáros Szécsényi, K. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *132*, 215-224. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6904-1>

9. Magyari, J.; Barta Holló, B.; Vojinović-Ješić, L.S.; Radanović, M.M.; Armaković, S.; Armaković, S.J.; Molnár, J.; Kincses, A.; Gajdacs, M.; Spengler, G.; Mészáros Szécsényi, K. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 5834-5843. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00357B>
10. Franguelli, F.P.; Barta-Holló, B.; Petruševski, V.M.; Sajó, I.E.; Klébert, S.; Farkas, A.; Bódis, E.; Szilágyi, I.M.; Pawar, R.P.; Kótai, L. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2021**, *145*, 2907-2923. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09991-3>
11. Ristić, P.; Filipović, N.; Blagojević, V.; Ćirković, J.; Barta Holló, B.; Đokić, V.R.; Donnard, M.; Gulea, M.; Marjanović, I.; Klisurić, O.R.; Todorović, T.R. *CrystEngComm*, **2021**, *23*, 4799-4815. <https://doi.org/10.1039/D1CE00394A>
12. Fogaca, L.A.; Kováts, É.; Németh, G.; Kamarás, K.; Béres, K.A.; Németh, P.; Petruševski, V.; Bereczki, L.; Barta Holló, B.; Sajó, I.E.; Klébert, S.; Farkas, A.; Szilágyi, I.M.; Kótai, L. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 3749-3760. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03498>
13. Bogdanović, M.G.; Radnović, N.D.; Barta Holló, B.; Radanović, M.M.; Kordić, B.B.; Raičević, V.N.; Vojinović-Ješić, L.S.; Rodić, M.V. *Inorganics*, **2022**, *10*, 261. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120261>
14. Radanović, M.M.; Vojinović-Ješić, L.S.; Jelić, M.G.; Sakellis, E.; Barta Holló, B.; Leovac, V.M.; Rodić, M.V. *Inorganics*, **2022**, *10*, 147. <https://doi.org/10.3390/inorganics10100147>
15. Rodić M.V.; Radanović M.M.; Gazdić D.V.; Leovac V.M.; Barta Holló B.; Raičević V.; Belošević S.K.; Krüger B.; Vojinović-Ješić L.S. *J. Serb. Chem. Soc.* **2022**, *87*, 1-15. <https://doi.org/10.2298/JSC211127112R>
16. Kokanov, S.B.; Filipović, N.R.; Višnjec, A.; Nikolić, M.; Novaković, I.; Janjić, G.; Barta Holló, B.; Ramotowska, S.; Nowicka, P.; Makowski, M.; Uğuz, Ö.; Koca, A.; Todorović, T.R. *Appl. Organomet. Chem.* **2023**, *37*, e6942. <https://doi.org/10.1002/aoc.6942>
17. Ristić, P.; Todorović, T.R.; Blagojević, V.; Klisurić, O.R.; Marjanović, I.; Barta Holló, B.; Vulić, P.; Gulea, M.; Donnard, M.; Monge, M.; Rodríguez-Castillo, M.; López-De-Luzuriaga, J.M.; Filipović, N.R. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 4461-4478. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00287>
18. Béres, K.A.; Homonnay, Z.; Barta Holló, B.; Gracheva, M.; Petruševski, V.M.; Farkas, A.; Dürvanger, Z.; Kótai, L. *J. Mat. Res.* **2023**. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00794-w>
19. Franguelli, F.P.; Kováts, É.; Czégény, Z.; Bereczki, L.; Petruševski, V.M.; Barta Holló, B.; Béres, K.A.; Farkas, A.; Szilágyi, I.M.; Kótai, L. *Inorganics*, **2022**, *10*, 18. <https://doi.org/10.3390/inorganics10020018>
20. Mészáros Szécsényi, K.; Barta Holló, B. *In The Handbook of Differential Scanning Calorimetry*, Menczel, J.D.; Grebowicz, J., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, **2023**; pp 659-791, ISBN 9780128113479, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811347-9.00007-2>
21. Radanović, M.; Barta Holló, B.; *In Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry*; Akitsu, T., Ed.; IntechOpen: London, **2022**; Pages 1-31, ISBN 978-1-80355-679-6, <https://doi.org/10.5772/intechopen.107405>
22. Barta Holló, B. *Termička analiza u neorganskoj hemiji-praktikum*, Prirodno-matematički fakultet: Novi Sad, **2021**. ISBN 978-86-7031-600-3, https://www.pmf.uns.ac.rs/studije/epublikacije/hemija/bartahollo_termicka_analiza_u_neorganskoj_hemiji.pdf

My research career

I began my research career as a student in the 2nd year of bachelor studies of biochemistry at the University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection. Then I prepared a presentation to the Hungarian Scientific Conference of Vojvodinian Students. Those were my first steps into coordination chemistry, complex synthesis, and characterization under the supervision of professors Dr. Mészáros Szécsényi Katalin and Dr. Vukadin Leovac. After my graduation, I started my Ph.D. studies on the same faculty and became a member of the coordination chemistry group. Since then the pyrazole-derivatives and their transition metal complexes have in the focus of my research activities. During the preparation of my Ph.D. thesis, I became familiar with several characterization techniques, such as molar conductivity, and magnetic susceptibility measurements, as well as the correlation between the crystallographic data and all other characteristics of

the compounds. Besides I was twice on vocational training at the Budapest University of Technology and Economics. First time in the theme of DFT computations, and the next time to learn the know-how of coupled TG-MS measurements. Since then, I have mainly dealt with thermoanalytical characterization of coordination compounds, coordination polymers, and metalorganic frameworks. Besides our coordination chemistry group, I am working together with two other groups in the same field and other two groups from polymer chemistry and biochemical systems. Our results are published in numerous papers, and I have coauthored two chapters in books. Besides the research activities, I am taking part in the education and working with students also. I am a member of the public body of the Hungarian Academy of Science and the Serbian Chemical Society.

Kutatói pályakezdem

CAKÓ BAGÁNY Nikolett*

Újvidéki Egyetem, Természettudományi-matematikai Kar, Dositej Obradović tér 3., 21000, Újvidék, Szerbia

A nevem Cakó Bagány Nikolett (születési nevem Bagány Nikolett) 1995. július 7-én születtem Topolyán, Vajdaságban. Határon túli magyarként a magyar nyelvű óvodát és az általános iskolát is Topolyán végeztem. Ezt követően középiskolai tanulmányaimat Zentán folytattam, majd 2014-ben gyógyszerész technikus diplomát szereztem, szintén magyar nyelven. A középiskola után egyetemi tanulmányaimat már szerb nyelven folytattam az Újvidéki Egyetem Természettudományi-matematikai Karán, minőségellenőr szakon. A 2017/18-as iskolaévben a fiatal tehetségek „Dositej” program ösztöndíjasa voltam. 2018-ban a Szerb Kémikusok Egyesülete kitüntetésében részesültem az alapkézésen elért tanulmányi eredményeimért, majd ugyanebben az évben megkezdtem tanulmányaim, a mesterképzés keretében, analitikai kémia szakon. A mesteri diplomát 2019-ben szereztem meg, majd kémia szakon doktoranduszként folytattam tanulmányaimat. Egyetemi éveim során a Magyar Nemzeti Tanács ösztöndíjasa voltam, részesültem a demonstrátori és a Várady kiválósági ösztöndíjakban. Ezek az ösztöndíjak nagyban hozzájárultak tanulmányaim befejezéséhez. Jelenleg prof. Dr. Gadžurić Slobodan témavezetésével dolgozom és fiatal kutatóként tagja vagyok a professzor vezetése alatt álló „Zöld kémia” nevű kutatócsoportnak. Mindezek mellett 2019 óta aktívan részt veszek a tanításban. Analitikai kémia I, Analitikai kémia II, Bűnügyi kémia, Kémia a művészetben és más tantárgyak gyakorlatait vezetem. Több projektben is részt vettem, tagja vagyok a Szerb Kémikusok Egyesületének, a Szerbiai Tudósok Egyesületének és a COST-NECTAR 18202 hálózathoz.

Doktoranduszként jelenleg doktori értekezésem munkálkodom. Témám kapcsolódik a kutatócsoport tevékenységeihez. Kutatói munkámban az ionos folyadékok (Ionic Liquids - ILs) kapnak központi szerepet. Ezek az anyagok megfelelő alternatívái lehetnek az illékony szerves oldószereknek. Mivel a környezetünkbe kerülő oldószerek az egyik fő hulladékforrást jelentik, az ilyen káros anyagok helyettesítésével megelőzhető lenne az általuk okozott levegő-,

talaj- és vízszennyezés. Ilyen módon a zöld kémia számos szempontjának tehetünk eleget, mint a hulladékképződés megelőzése, a kevésbé veszélyes kémiai szintézisek fejlesztése és a biztonságosabb, biológiailag lebomló termékek és oldószerek tervezése, stb. Az ionos folyadékok (IL) olyan szerves sók, melyeknek az olvadáspontja 100 °C alatt van, többségük pedig már folyékony szobahőmérsékleten is. Az IL-ek egy nagy szerves kationból és egy szerves/szervetlen anionból állnak. Számos előnyös tulajdonságuk van, ilyen a széles folyadéktartomány, a nagy elektromos vezetőképesség, az alacsony gyúlékonyság, a kiváló termikus és kémiai stabilitás, de a legjelentősebb, hogy a tulajdonságaik alakíthatóak, mégpedig a megfelelő kation és anion kiválasztásával. Ezek a kiváló tulajdonságaik teszik lehetővé széleskörű használatukat oldószerként szerves és szervetlen szintézisekben, a biokatalízisben és a cellulóz oldásban.

Az ionos folyadékoknak igen sok fajtája van. Doktori tématervem részeként megemlíteném még a karboxil-végcsoporttal funkcionizált és az ikerionos folyadékokat. Ezek a feladat-specifikus IL-ek (TSILs), melyekben az anionhoz, a kationhoz vagy mindkettőhöz valamilyen funkció csoport kapcsolódik, pontosan meghatározott cél/feladat érdekében. Több kísérlet is bizonyítja, hogy a karboxilcsoportnak jobb hidratációs és szolvatációs tulajdonságai vannak, mint a hidroxilcsoportnak. Ezért az ilyen IL-ek használata szerteágazóbb.

Kutatómunkám célja az ehhez hasonló „zöld” oldószerek előállítása, fizikai-kémiai jellemzése és hidratációs tulajdonságaik meghatározása. Ebben a témakörben két, nemzetközi folyóiratban megjelent közleménynek vagyok társszerzője. [1, 2]

1. Cakó Bagány, N.; Tot, A.; Vraneš, M.; Gadžurić, S. *J. Mol. Liq.* **2021**, *328*, 1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115474>
2. Cakó Bagány, N.; Dimitrić, N.; Belić, S.; Vraneš, M.; Gadžurić, S. *J. Chem. Eng. Data* **2022**, *67*, 956–96.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00715>

The beginning of my research career

After graduating as a chemist in 2018, I continued with my master-level studies. As a student, I have received several scholarships. Since 2019 I have been a PhD student and now I am working on my thesis. Its theme is ionic liquids (IL), which are a possible alternative to organic solvents and nowadays are considered as a part of “green chemistry”. The ILs could replace numerous organ-

ic solvents, and in that way reduce the hazardous waste. Besides ILs have numerous useful properties, as good electric conductivity, low flammability, high stability, and tunable chemical properties. Accordingly, I am working on preparation, physicochemical characterization, and the determination of hydration properties of new ILs.

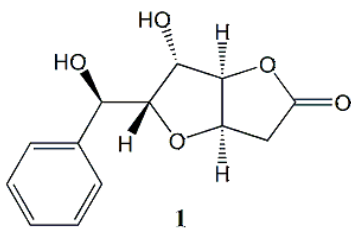
* Tel.: +381 21 485 2751, e-mail: nikolet.baganj@dh.uns.ac.rs

Tanulmányaim és kutatói pályakezdésem

FARKAS Sándor*

Természettudományi Kar, Újvidéki Egyetem, Dositej Obradović tér 3, 21000 Újvidék, Szerbia

Farkas Sándor vagyok, Zentán születtem Szerbiában. Általános iskolai tanulmányaimat Zentán fejeztem be az Emlékiskolában, 2009-ben. 2013-ban érettségiztem a Zentai Gimnáziumban és még ugyanabban az évben felvételt nyertem az Újvidéki Egyetem Természettudományi Kar biokémia szakára. Az alapképzést 2017-ben fejeztem be. Diplomamunkám témája a goniofufuron új tiazol izoszterének szintézise és biológiai aktivitása. Témavezetőm dr. Mirjana Popsavin professzor asszony volt. A diplomázóként elkezdett kutatásaimat mesterképzés keretében, Mirjana Popsavinnal, tovább folytattam. Mestermunkám témája Goniofufuron (**1**) új tiazol 5-O-benzil-7-deoxi-bioizosztere (**2**) szintézise és biológiai aktivitása volt.



1. Ábra. A Goniofufuron

A mesterképzést 2018-ban fejeztem be. Ugyanebben az évben felvételt nyertem doktori képzésre, biokémia szakon. 2019-ben kutató gyakornokká neveztek ki az orvosi kémia szűkebb tudományos területén, és dr. Velimir Popsavin akadémikus csoportjához csatlakoztam, ahol a másodlagos metabolitok analógjainak szintetizálásával foglalkozunk. Három, nemzetközi folyóiratokban [1-3] közzétett tudományos cikk társszerzője vagyok. Mind a három publikációt a fent említett csoporttal közösen dolgoztuk ki. Ezek: Design, synthesis and cytotoxic activity of new 6-O-aroyl (-)-cleistenolide derivatives [1], Synthesis and antimicrobial activity of (-)-cleistenolide and analogues [2] és Synthesis and antiproliferative activity of (5R)-cleistenolide and analogues [3]. Emellett, résztvettem a 7th Conference of the Young Chemists of Serbia nevű rendezvényen. Kutatásaim a (-)-kleistenolid másodlagos metabolit vizsgálatára, módosítására és új analógok előállítására irányultak, valamint a kapott új módosulatok biológiai aktivitásának tanulmányozására összpontosultak. Ebben a témakörben írtam doktori értekezésem, melyet ez év október elején védtem meg [4].

Hivatkozások

1. Benedeković, G.; Popsavin, M.; Kovačević, I.; Kojić, V.; Kesić, J.; Farkas, S.; Popsavin, V. *Tetrahedron*. **2021**, *96*, 132385. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2021.132385>
2. Benedeković, G.; Popsavin, M.; Radulović, N.S.; Stojanović-Radić, Z.; Farkas, S.; Francuz, J.; Popsavin, V. *Bioorg. Chem.* **2021**, *106*, 104491. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104491>
3. Farkas, S.; Benedeković, G.; Stanisavljević, S.M.; Srećo Zelenović, B.M.; Popsavin, M.; Popsavin, V.; Jakimov, D.S. *J. Serb. Chem. Soc.* **2023**, *88*, 705–713. <https://doi.org/10.2298/JSC230126018F>
4. Farkas, S. Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2023. [https://www.cris.uns.ac.rs/DownloadFileServlet/Disertacija169079122267096.pdf?controlNumber=\(BISIS\)132294&fileName=169079122267096.pdf&id=21928&licenseAccepted=true](https://www.cris.uns.ac.rs/DownloadFileServlet/Disertacija169079122267096.pdf?controlNumber=(BISIS)132294&fileName=169079122267096.pdf&id=21928&licenseAccepted=true)

The beginning of my research career

I have studied biochemistry in the Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection. I have done my diploma work on the Chair for Biochemistry and Natural Products under Dr. Mirjana Popsavin's supervision in the synthesis of biologically active goniofufuron derivatives. This research was con-

tinued during my master's studies and I became a member of the group for the synthesis of natural products' analogues. The theme of my recently defended PhD thesis is Synthesis and biological activity of (-)-cleistenolide and its analogs. As a result of my research activities, I am a co-author of three scientific papers.

* Tel.: +381 21 485 2758, e-mail: sandor.farkas@dh.uns.ac.rs

Szakmai pályafutásom

VASTAG Gyöngyi*

Természettudományi Kar, Újvidéki Egyetem, Dositej Obradović tér 3, 21000 Újvidék, Szerbia

1. Bevezetés

Egyetemi tanulmányaimat az Újvidéki Egyetem Természettudományi Karának Kémiai Intézetében végeztem, ahol 1991-ben védtem meg vegyészmérnöki, 1996-ban magiszteri és 2003-ban doktori diplomámat. Pályafutásomat ugyanezen az intézményen belül kezdtem el 1992-ben, tanársegédként, 2004-től adjunktusként, 2009-től pedig docensként folytattam. Egyetemi tanári kinevezésemet 2014-ben kaptam meg. Azóta több tantárgy felelőse vagyok az alap-, mester- és a doktori képzésben is, közöttük az Analitikai kémia 1, Analitikai kémia 2, Analitikai kémiai praktikum, Elektrokémia, Korrozio és anyagvédelem, Nanokémia tárgyaknak.

2. Oktatási tevékenységeim

Számos alkalommal voltam különböző fokozatú diákmunkák témavezetője: 3 doktori disszertáció, 26 mesterképzési tézis és 25 diplomaszakdolgozat készült a vezetésemmel. A témavezetés mellett több, mint 160 alkalommal voltam bizottsági tag szakdolgozatok védésekor és hétszer doktori tézisek védelén. Diákjaim 2009-2012 között a legjobb professzornak választottak, amiért 2012-ben az intézményem a „PMF to sam ja” plakettel jutalmazott. Négy egyetemi tankönyvnek vagyok a társszerzője. [1 – 4]

3. Kutatómunkám

Kutatómunkám során új szerves vegyületek fizikai-kémiai jellemzésével foglalkozom. Ezen belül főként a retenciós-, szolvatokróm- és korrozio inhibitor tulajdonságok vizsgálatára összpontosítok. A kísérleti kutatások mellett vizsgálom a kemometrikus módszerek alkalmazásának lehetőségét a kémiai eredmények elemzésében és értelmezésében. A retenciós tulajdonságok vizsgálatánál különböző újonnan előállított potenciálisan biológiailag aktív vegyületeket (amid-, izatin-, barbiturát származékok, stb.) jellemzünk túlnyomórészt vékonyréteg kromatográfia alkalmazásával. A kapott eredményeket a jellemzett vegyületek biológiai aktivitásának becslésére, valamint a szerkezet-aktivitás összefüggés felderítésére alkalmazzuk. [5, 6] A szolvatokróm tulajdonságok analízise a vegyületek kölcsönhatására és a kémiai

kötések kialakulásának valószínűségére mutat rá, ami általában szintén hozzájárul a potenciális biológiai aktivitás megnyilvánulásához. [7, 8] E célból túlnyomórészt spektrofotometriás módszereket alkalmazunk. A fémek korroziovédelmének nagy gyakorlati jelentősége van. Kutatásaink során az újonnan előállított vegyületek korrozio inhibíciós tulajdonságait vizsgáljuk rézen, savas közegben, korszerű műszeres módszerek alkalmazásával. [9 – 11] A modern kémiai vizsgálatok általában nagyon sokrétű adatokat eredményeznek, melyek elemzésében és értelmezésében nagy segítséget jelentenek a kemometrikus módszerek. A kísérleti eredményeinket ezért kemometrikus módszerek alkalmazásával is vizsgáljuk, a helyes és részletesebb értelmezés céljából. [12 – 14]

Kutatóként több országos, regionális, illetve bilaterális projektben is részt vettem. Jelenleg is aktívan részt veszek a Szerb Köztársaság Tudomány-, Technológiai Fejlesztési és Innovációs Minisztériumának intézményi kutatási programjában. Tagja vagyok egy regionális projekten dolgozó csoportnak és vezetője voltan egy Montenegró-Szerbia bilaterális projektnek, jelenleg pedig egy Szlovénia-Szerbia bilaterális projektnek vagyok a vezetője.

Tudományos kutatómunkám eredményeit könyvfejezetben, és számos nemzetközi (>50), illetve hazai (>20) szakmai folyóiratban publikáltam. Ezen eredményeket a SCOPUS alapján több, mint 600 alkalommal idézték.

A Magyar Tudományos Akadémia ösztöndíjasaként, Domus Hungarica (6 hónap) és Bolyai János Kutatási ösztöndíjjal (1 év), 1997 és 2003 között, több alkalommal is hosszabb időt töltöttem el a MTA egykori Központi Kémiai Kutatóintézetében (KKKI), ahol dr. Kálmán Erika irányításával végeztem a doktori disszertációm kísérleti részét. Az együttműködés sikeresen fennmaradt. A Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezatkémiai Intézetén belül túlnyomórészt dr. Shaban Abdulal, a Funkcionális Határfelületek Kutatócsoport tudományos főmunkatársával dolgozunk együtt, melynek eredményeként több közös publikációnk jelent meg. [15 – 18]

* Tel.: +381 21 485 2781, e-mail: djendji.vastag@dh.uns.ac.rs

4. Egyéb tevékenységeim

Tagja vagyok a Szerb Kémiai Társaság (SHD) vajdasági részlegének, és a Szerbiai Korróziómérnökök Egyesületének. 2003-tól a Magyar Tudományos Akadémia köztestületi tagja vagyok. Emellett tagja vagyok a nemzetközi Yucorr konferencia tudományos bizottságának és a Zaštita materijala című folyóirat szerkesztőbizottságának is.

Többször kértek fel bírálónak tudományos cikkek, könyvfejezetek, illetve tankönyvek, valamint projektek elbírálására. 2004-től a középiskolások köztársasági szintű kémia-versenyén a diákok önálló munkáit értékelő bizottság tagja vagyok. E munkámért 2019-ben a Szerb Kémiai Társaság (SHD) kitüntetett.

Hivatkozások

- Žigrai, I.; Vaštag, Đ. *Zbirka zadataka iz kvantitativne hemijske analize*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet: Novi Sad, Srbija, (2009.) 2016. ISBN 978-86-7031-179-4
- Žigrai, I.; Vaštag, Đ.; Gadžurić, S. *Analitička hemija-neorganska kvalitativna analiza*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet: Novi Sad, Srbija, (2011.) 2014. ISBN 978-86-7031-237-1
- Gadžurić, S.; Vaštag, Đ.; Vraneš, M. *Analitička hemija-osnovni računanja*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet: Novi Sad, Srbija, 2022. ISBN 978-86-7031-601-0
- Matijević, B.; Mrđan, G.; Apostolov, S.; Vaštag, Đ. *Kontrola kvaliteta hemijske analize*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet: Novi Sad, Srbija, 2023. ISBN 978-86-7031-625-6
- Vastag, Gy.; Apostolov, S.; Perišić-Janjić, N.; Matijević, B. *Anal. Chim. Acta.* **2013**, 767, 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.01.002>
- Vastag, Gy.; Apostolov, S.; Matijević, B.; Assaleh, F. *J. Chromatogr. B.* **2018**, 1084, 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.03.035>
- Matijević, B.; Vaštag, Đ.; Apostolov, S.; Milčić, M.; Marinković, A.; Petrović, S. *Arab. J. Chem.*, **2019**, 3367-3379. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.09.008>
- Mrđan, G.; Vastag, Gy.; Škorić, D.; Radanović, M.; Verbić, T.; Milčić, M.; Stojiljković, I.; Marković, O.; Matijević, B. *Struct. Chem.* **2021**, 32, 1231-1245. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01700-y>
- Vastag, Gy.; Nakomčić, J.; Shaban, A. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 11, 8229-8244. <https://doi.org/10.20964/2016.10.27>
- Vastag, Gy.; Shaban, A.; Vraneš, M.; Tot, A.; Belić, S.; Gadžurić, S. *J. Mol. Liq.* **2018**, 264, 526-533. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.086>
- Vastag, Gy.; Ivošević, S.; Nikolić, D.; Vukelić, G.; Rudolf, R. *International Journal of Electrochemical Science*, 2021, 16 (11), Article ID: 21121. Corrosion Behaviour of CuAlNi SMA in different Coastal Environments, *Int. J. Electrochem. Sc.* **2021**, 16, Article ID: 21121. <https://doi.org/10.20964/2021.12.12>
- Teofilović, B.; Grujić-Letić, N.; Goločorbin-Kon, S.; Stojanović, S.; Vastag, Gy.; Gadžurić, S. *Ind. Crop. Prod.* **2017**, 100, 176-182. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.039>
- Kovačević, S.; Podunavac-Kuzmanović, S.; Zec, N.; Papović, S.; Tot, A.; Dožić, S.; Vraneš, M.; Vastag, Gy.; Gadžurić, S. *J. Mol. Liq.* **2016**, 214, 276-282. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.067>
- Ivošević, Š.; Kovač, N.; Vastag, Gy.; Majerić, P.; Rudolf, R. *Crystals* **2021**, 11, 274. <https://doi.org/10.3390/cryst11030274>
- Szőcs, E.; Vastag, Gy.; Shaban, A.; Kálmán, E. *Corros. Sci.* **2005**, 47, 893-908. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.029>
- Telegdi, J.; Shaban, A.; Vastag, G. *In Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*; Wandelt, K., Ed.; Elsevier. **2018**; Vol. 7, pp 28-42. ISBN 9780128097397 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13591-7>
- Vastag, Gy.; Shaban, A.; Vraneš, M.; Tot, A.; Belić, S.; Gadžurić, S. *J. Mol. Liq.* **2018**, 264, 526-533. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.086>
- Shaban, A.; Vastag, Gy.; Telegdi, J. *In Corrosion inhibitors, An overview*; Wilkerson, R., Ed.; Nova Science Publishers, Inc: New York **2021**; pp 33-101. ISBN 978-1-68507-012-0 <https://doi.org/10.52305/PYBG4044>

My professional career

Vastag Gyöngyi (Vaštag Đendi) graduated from the Faculty of Sciences, University of Novi Sad in 1991, received her master's degree in 1996, and defended her doctoral dissertation in 2003. Since 1992 she has been working at the Faculty of Sciences, University of Novi Sad. Currently, she is teaching as a Full Professor at several courses on bachelor, master, and PhD academic studies.

In the framework of scientific research, she examines the efficiency of corrosion inhibiting, retention, and solvatochromic properties of newly synthesized organic compounds, and chemometrics

of chemistry data analysis. Vastag Gyöngyi has published the results of her scientific research in a book chapter and in numerous international (>50) and (>20) national journals. These results are cited more than 600 times based on SCOPUS.

Vastag Gyöngyi is a member of the Serbian Chemical Society – the Chemical Society of Vojvodina, the Public Body of the Hungarian Academy of Sciences, the Association of Corrosion Engineers of Serbia, the Scientific Board of the International Yucorr Conference, the Editorial Board of the journal Material Protection.

Egy délvidéki vegyész beszámolója

Micellák és vegyes micellák – ahol a szteránváz a főszereplő

PÓSA Mihály*

Újvidéki Egyetem, Orvostudományi Kar, Gyógyszertudományi Tanszék, Hajduk Veljkova 3, 21000 Újvidék, Szerbia

1. Bevezetés

Az Újvidéki Egyetem Orvostudományi Kar Gyógyszertudományi Tanszéke (GyT) 2000 óta működik. A GyT-en a fizikai kémia és szerves kémia egy altanszékét képez, ahol magyar anyanyelvű oktatók is dolgoznak. A kutatás a kezdetekben az epesavszármazékok szintézisére és azok sóinak vizes oldatban történő önszerveződésére terjedt ki, majd később a vegyes micellák irányába tolódott.

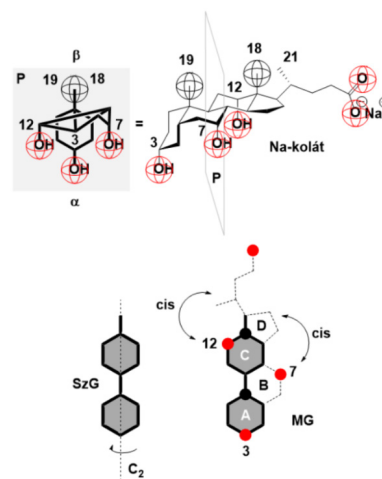
2. A vizsgált asszociációs kolloid rendszerek

Az epesav sók szteránvázak biotenzidek, amelyek a gerincesek májában koleszterinből kiindulva szintetizálódnak. Jelentős szerepük van az emésztésben és bizonyos metabolikus utak szabályozásában.¹⁻³ Sejtmag receptorok modulátoraiként, illetve enzimek, ioncsatornák szabályozóiként is ismertek.⁴⁻⁸ Az epesav sók vizes oldatban a kritikus micella koncentráció (CMC) közelében elsődleges (primer) micellákat képeznek hidrofób kölcsönhatások révén (aggregációs szám $\approx 2-20$).⁸ Ha bizonyos epesav-anionok koncentrációja a CMC érték többszöröse, akkor másodlagos (szekunder) micellákat képeznek úgy, hogy a primer micellák hidrogén hidakkal kapcsolódnak össze.⁹ Az epesavakkal és sóikkal folytatott kutatások fő irányvonalai a következők voltak:

1. Azoknak a molekulaszervezeti elemeknek a meghatározása, amelyek felelősek a másodlagos micellák képződéséért, és annak értelmezése, hogy a primer és szekunder micellák képződési folyamatai miért válnak el egymástól, vagyis miért nem párhuzamosan alakulnak ki.
2. Olyan epesav származékok szintézise, melyek ionjai nagyobb micellákat képeznek, és ezáltal nagyobb micelláris szolubilizációs kapacitással rendelkeznek, mint a természetes epesav sók, ugyanakkor a sejtmembrán-toxicitásuk minél alacsonyabb legyen.
3. Az epesav sók és más tenzidek biner elegyeinek vizes oldatában történő micellaképződés termodinamikájának tanulmányozása.

Az epesav-anionok másodlagos micelláinak a lehetséges képződése (illetve az esetleges H-kötések jelenléte a primer micellákban) eldönthető indirekt módon a fordított fázisú

kromatográfia (RP-HPLC) által meghatározott retenciós faktor (k), a CMC, illetve a micella aggregációs számának (n) az ismeretében. Az $\ln k - n$ síkban (ahol n a CMC érték háromszorosának megfelelő koncentrációjú epesav só vizes oldatára vonatkozik) azok az epesav sók, amelyek micellái hidrofób kölcsönhatások révén képződnek, lineáris kongenerikus csoportot alkotnak (LKC).⁸ Ha a micellák között H-kötések is létrejönnek (másodlagos micellák), akkor a hidrofób kölcsönhatás által a micella képződése során fellépő szabadentalpia változás mellett, a H-kötések kialakulásának szabadentalpia változása is jelentkezik mint többlet szabadentalpia (g^E). Azok az epesav sók, amelyeknél a micella képződésnél g^E jelentkezik, a LKC-hoz képest kívülállónak (*outlier*) tekinthetők.¹⁰⁻¹⁴ Ilyen esetben a $^1\text{H-NMR}$ spin-rács relaxációs idő és a felületaktív anyag (epesav só) koncentrációjának a függvényén két éles ugrás található, azaz kétféle CMC definiálható (az egyik a primer micellák keletkezésénél a másik pedig a szekunder micellák keletkezésénél).¹⁵

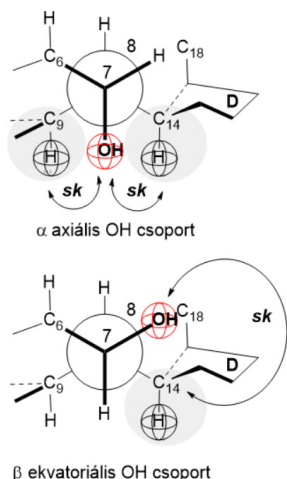


1. Ábra. A nátrium-kolát konformációja és molekuláris gráfja (MG): a szubsztituensek és a szteránváz részeinek egymáshoz viszonyított relatív helyzetét (*cisz*, *transz*) az SzG algráf C2-szimmetriatengelye (referencia rendszer) határozza meg

Másodlagos micellákat többek között azok az epesav sók nem képeznek, amelyeknél a szteránváz C3-as atomján α -ekvatoriális OH csoport, a szteránváz C7-es atomján α -axiális vagy β -ekvatoriális OH- vagy oxocsoport (amely

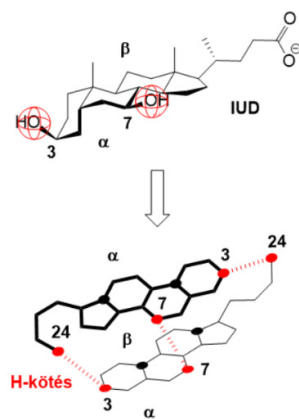
* Tel.: +381 63 114 0015; e-mail: mihaljp@uns.ac.rs

O atomja α -ekvatoriális) van, és nem tartalmaznak egyéb OH- vagy oxocsoportot. A C7-es OH-csoport ugyanis *cisz*-helyzetben van a szteránváz D-gyűrűjével (1. Ábra), ezért az α -axiális és a β -ekvatoriális OH-csoportok, a C7-C8 menti Newman-projekciós képletek alapján szinklinális helyzetben vannak a szteránváz C14-es metincsoportjával (2. Ábra).



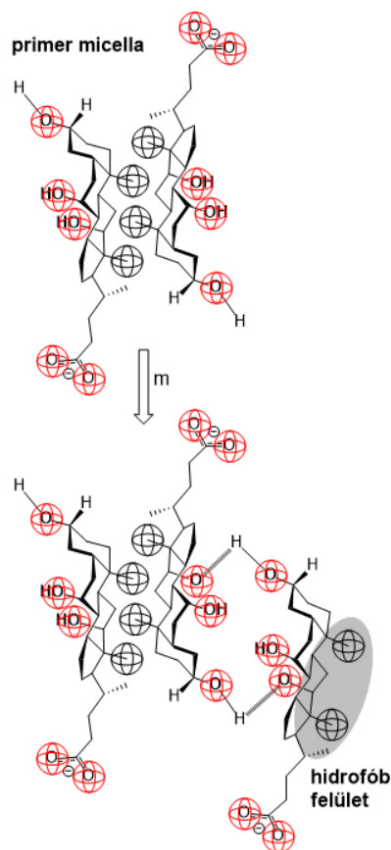
2. Ábra. A szteránváz D-gyűrűje leárnyékolja a C7-es OH csoportokat(sk = szinklinális)

Ebből következően a D-gyűrű leárnyékolja a C7-es OH-csoport környékét a szteránváz α -oldalán,^{8,16,17} ami a szteránváz konkáv felülete felől akadályozza a primer micellák önszerveződését, azaz a másodlagos micellák keletkezését.^{8,10} A C12-es OH-csoport a C17-es oldallánccal szintén *cisz*-helyzetben van (1. Ábra), de az oldallánc merev D-gyűrűhöz viszonyított konformációs mozgékonyasága lehetővé teszi azt, hogy amennyiben a C12-es OH-csoportot egy másik primer micella vagy monomer közelíti meg, akkor a C17-es oldallánc elmozdulásával megszűnik az árnyékolás és kialakulhat a H-kötés. Bizonyos epesav sók, mint például a másodlagos micellákat nem képező izourzodezoxikólsav Na-sója (IUD), H-kötést képeznek a primer micellák hidrofób doménjében, ami azt jelenti, hogy ezek az epesav sók a $\ln k - \ln \text{CMC}$ síkban a LKCs-hoz viszonyítva kívülállók (3. Ábra).^{12,13}



3. Ábra. H-kötés a primer micellában

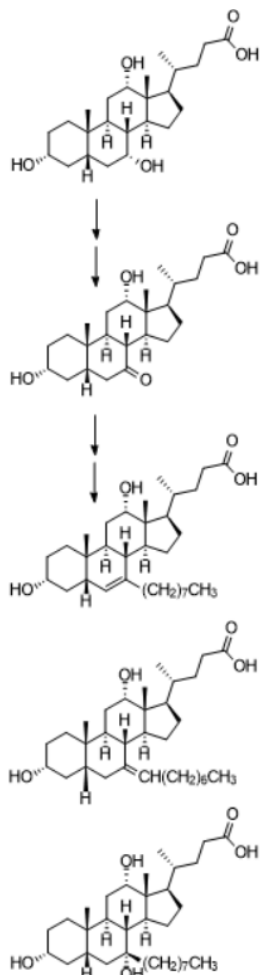
A másodlagos micella képződése két egymást követő folyamattal adható meg. Az I. folyamatban az n aggregációs számú primer micellához (PM) H-kötéseken keresztül monomerek (x darab m epesav anion) asszociációja történik: $\text{PM}_n + x m \rightleftharpoons \text{A}(m: n+x)$, A = intermedier aggregátum. Ez termodinamikailag kedvezőtlen folyamat, mivel az újonnan asszociált monomereknél a szteránváz konvex hidrofób felülete nincs szterikususan leárnyékolva, ezért hidratált állapotban van (4. Ábra). A II. folyamat, mely során az I. folyamatból származó intermedier aggregátum hidrofób kölcsönhatás révén egy új monomert (y) köt meg, és ezáltal egy szekunder micella képződik: $\text{A}(m: n+x) + y m \rightleftharpoons \text{SM}(m: n+x+y)$, termodinamikailag kedvező. Viszonylag alacsony monomerkoncentrációnál (CMC1 körül) a $\text{A}(m: n+x)$ aggregátum egyensúlyi koncentrációja alacsony, ami szétválasztja az elsődleges és másodlagos micellák képződési folyamatait. A felületaktív anyag teljes koncentrációjának növekedésével ($c_t \gg \text{CMC1}$) a monomerek koncentrációja is növekszik, ami a Le Chatelier-elv szerint a $\text{A}(m: n+x)$ aggregátum asszociációs egyensúlyát a jobb oldal irányába tolja el, kedvezve a II. folyamatnak, ahol a szekunder micellák keletkeznek.^{8,9}



4. Ábra. $\text{A}(m: 2+1)$ intermedier aggregátum (I. folyamat a szekunder micella képződésénél)

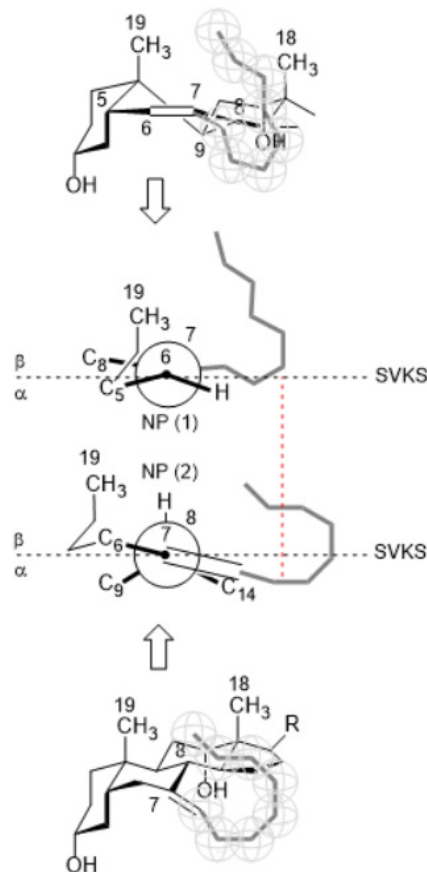
Ketoesavakból kiindulva Wittig vagy Grignard reakcióval a C3-as és a C7-es szénatomokon etil-, etilidén-, butil-, butilidén-, oktil- és oktilidén-szubsztituált származékokat szintetizáltuk (5. Ábra). A C12-es oxocsoporton, feltehetően az oldallánc közelsége miatt, a Wittig és a Grignard

reakciók nem mentek végbe. Az epesav C7-R származékok (ahol R = szénhidrogénlánc) közül az exociklusos kettős kötést tartalmazó vegyület nagyobb hidrofóbitást mutat (anionjának kisebb a CMC értéke), mint a B-gyűrűben endociklusos kettős kötést tartalmazó izomer.^{18,19}

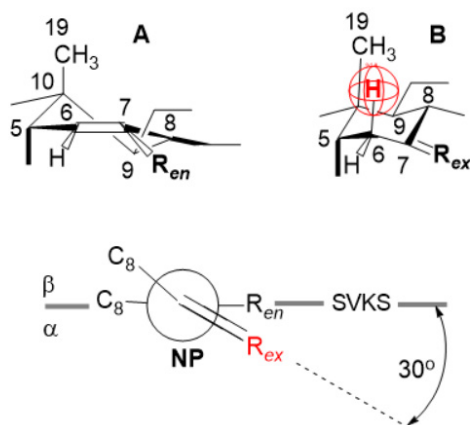


5. Ábra. A C7 oktil- és oktilidén származékok kólsavból kiinduló szintézise

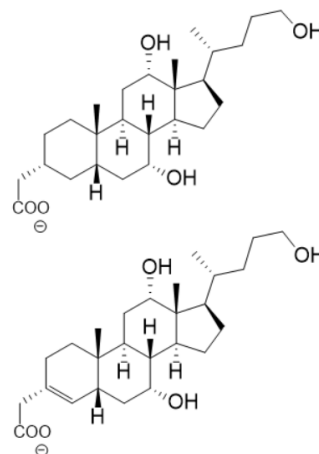
A magyarázat feltehetően a B-gyűrű eltérő konformációinak a C7-es R láncok térbeli helyzetére gyakorolt hatásában keresendő (6. Ábra). Az exociklusos izomernél megnövekszik a szteránváz hidrofób felülete, ami megnöveli az önszerveződésre való hajlamot (micella képződés); növekszik a micellaképződésnek a termodinamikai hajtóereje (entrópia eredetű) (7. Ábra).^{10,19}



7. Ábra. Vizes közegben az oktilidénlánc felcsavarodása a szteránváz β - oldalára kisebb valószínűséget mutat, mint ugyanez a folyamat az oktillánc esetén, ezért az oktilidén származék hidrofóbitása nagyobb, CMC értéke kisebb (SVKS – szteránváz középső síkja)

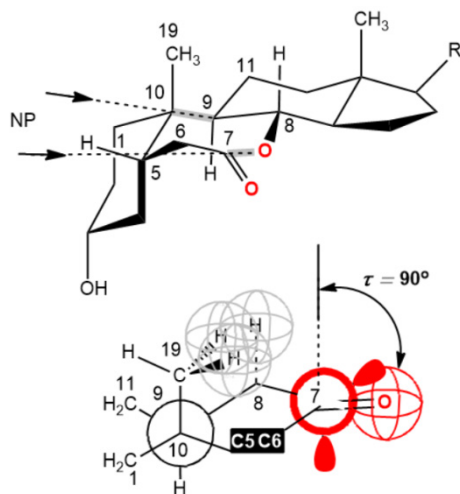


6. Ábra. A szteránváz B-gyűrűjének a konformációja: endociklusos (A) és exociklusos (B) kettős kötés esetében (SVKS – szteránváz középső síkja)



8. Ábra. Epesav só származékok alacsony sejtmembrán-toxicitással

Megnövekedett hidrofóbitásuk ellenére a dezoxikólsav anionhoz viszonyítva alacsony membránolitikus hatást²⁰ mutatnak azok az epesav Na-só származékok, amelyek szteránvázán a C3-as szénatomon karboxi-metil csoport, a C24-es szénatomon pedig OH-csoport található (8. Ábra).²¹ Ezeknek az epesav Na-só származékoknak a szolubilizációs kapacitása meghaladta a dezoxikólsav és a kenodezoxikólsav Na-sóinak szolubilizációs kapacitását. Az epesav sók lakton és laktám származékai (a szteránváz B- és C-gyűrűjére vonatkozóan) csökkent hidrofób tulajdonságokkal rendelkeznek a szteránváz konvex felületén (β -oldalon), de még mindig képesek micellákat építeni. A CMC közelében valószínűleg Small-féle primer micellákat képeznek (9. Ábra).²²



9. Ábra. A szteránváz B-gyűrűje lakton, melyben a karbonil-O atom az α -axiális OH csoporthoz viszonyítva 90° -ban elmozdul a szteránváz konvex síkja irányába, ezért a szteránváz β -oldala csökkent hidrofóbitással bír

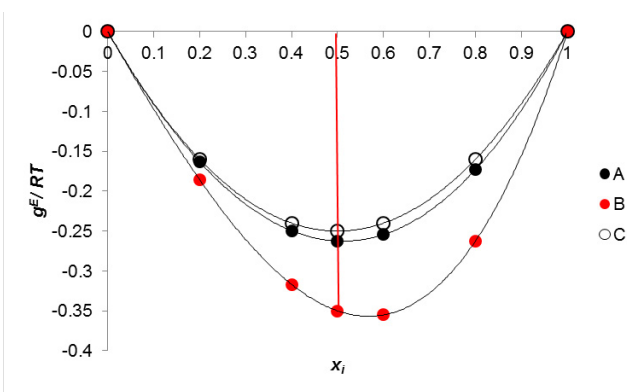
Egy adott felületaktív anyag kívánt tulajdonságát, a szerves kémiai szintézis mellett, a felületaktív anyagok többkomponensű keverékeivel is elérhetjük. Gyakorlati jelentősége a felületaktív anyagok biner vagy terner keverékeinek van, melyek a CMC fölött vízes oldatban kevert micellákat képeznek.²³⁻²⁷ A többkomponensű felületaktív anyag CMC-je függ a keveréket alkotó felületaktív anyagok CMC-jétől, a keverék komponenseinek moláris arányától (ideális keverék), és a különböző típusú tenzidrészek közötti kölcsönhatástól (interakciós együttható (B) - reális elegyek).²⁸⁻³² Egy adott epesav só és valamely klasszikus tenzid biner elegye vízes oldatban szintén kevert micellákat képez. A kevert micellák termodinamikai stabilitását az ideális micelláris állapotra vonatkozóan a többlet szabadentalpia adja meg (g^E). Mivel az epesav anionok szterikusán nem árnyékolt (C24-es COOH, C3-as α -ekvatoriális/pszeudoaxiális OH csoport, C6-os α -ekvatoriális OH csoport) és árnyékolt (C7-es α -axiális OH csoport, C12-es α -axiális OH csoport) funkciós csoportokat tartalmaznak,³³ alacsony hőmérsékleten az utóbbiak nem képeznek másodlagos kémiai kötések a klasszikus tenzidekkel. Ilyenkor a többlet szabadentalpiának a tenzidek micelláris móltörtjétől, x_i

való függése elsőrendű Margules függvény (szimmetrikus függvény az $x_i = 0,5$ ponton átmenő függőleges egyeneshez viszonyítva, 10. Ábra).³⁴

$$g^E = RTBx_i(1-x_i) \quad (1)$$

Magasabb hőmérsékleten a klasszikus tenzidek az árnyékolt funkciós csoportokkal is másodlagos kémiai kötések alakítanak ki (rendelkeznek elegendő energiával a taszító kölcsönhatások leküzdéséhez), de mivel a szteránváz árnyékolt poláris csoportjait kisebb térszögben közelíthetik meg, a B(T) paraméterük eltérő lesz a nem árnyékolt poláris csoportokéhoz viszonyítva. A többlet szabadentalpia függvény nem szimmetrikus az $x_i = 0,5$ ponton átmenő függőleges egyeneshez képest (10. Ábra/B.).³⁴

$$g^E = RT[B(T)(1-x_i) + B]x_i(1-x_i) \quad (2)$$



10. Ábra. A többlet szabadentalpia (2) függése a tenzidek micelláris móltörtjétől x_i : A: $g^E/RT = -[0,1(1-x_i) + 1]x_i(1-x_i)$; B: $g^E/RT = -[0,8(1-x_i) + 1]x_i(1-x_i)$; C: $g^E/RT = -x_i(1-x_i)$; $g^E < 0$ - a reális kevert micella termodinamikailag stabilabb a hipotetikus ideális kevert micellánál (szinergikus kölcsönhatás)

Ha a kétfolyadék-elméletet (*two-fluid theory*) alkalmazzuk a biner kevert micelláris pszeudofázisra, akkor a többlet moláris Gibbs-szabadenergiára mindig másodrendű Margules-függvényt kapunk.³⁵

$$g^E = RT[B_{ij}(1-x_i) + B_{ji}x_i]x_i(1-x_i) \quad (3)$$

A további kutatások a micelláris szolubilizáció elméletére, a biner kevert micellák konformációs entrópiájára, a reguláris elegyek elméletének az alkalmazhatóságára, a több pszeudofázisú micellarendszerekre, valamint a micelláris rendszerek katalitikus aktivitásának a tanulmányozására terjednek ki.³⁶⁻⁴²

Köszönetnyilvánítás

A kutatások elvégzésére a MTA Domus (91/10/2023; 92/40/2023; 87/1/2022; 1822/12/2020; 2528/37/2019; 4038/29/2018; 3271/26/2017; 5697/30/2015; 110/3864; DM/68/2013) pályázatok támogatásával került sor.

Hivatkozások

- Posa, M. *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 1876-1904.
<https://doi.org/10.2174/138527212802651304>
- Posa, M.; Kuhajda K. *Steroids* **2010**, *75*, 424-431.
<https://doi.org/10.1016/j.steroids.2010.02.008>
- Pilipović, A.; Mitrović, D.; Obradović, S.; Posa, M. *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* **2021**, *25*, 7501-7507.
https://doi.org/10.26355/eurrev_202112_27449
- Posa, M.; Pilipović, A.; Lalić, M. *Colloids Surf. B* **2010**, *81*, 336-343.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.07.031>
- Posa, M.; Guzsány, V.; Csanádi, J.; Kevrešan, S.; Kuhajda, K. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2008**, *34*, 281-292.
<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2008.04.011>
- Posa, M. Csanádi, J.; Kövér, K.; Guzsány, V.; Batta, Gy. *Colloids Surf. B* **2012**, *94*, 317-323.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.02.014>
- Posa, M.; Popović, K. *Mol. Pharm.* **2017**, *14*, 3343-3355.
<https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.7b00375>
- Posa, M.; Sebenji, A. *BBA-Gen. Subjects* **2014**, *1840*, 1072-1082.
<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.11.008>
- Posa, M. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 11853.
<https://doi.org/10.3390/ijms241411853>
- Posa, M.; Bjedov, S.; Škorić, D.; Sakač, M. *BBA-Gen. Subjects* **2015**, *1850*, 1345-1353.
<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2015.03.010>
- Posa, M.; Sebenji, A. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2016**, *121*, 316-324.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2015.12.030>
- Posa, M.; Pilipović, A. *J. Mol. Liq.* **2017**, *238*, 48-57.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.109>
- Tepavčević, V.; Pilipović, A.; Popović, K.; Farakaš Agatić, Z.; Posa, M. *Chem. Phys. Lipids* **2019**, *223*, 104778.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2019.05.003>
- Kumar, D.; Posa, M. *J. Mol. Liq.* **2023**, *382*, 121925.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121925>
- Posa, M.; Guzsány, V.; Csanádi, J. *Colloids Surf. B* **2009**, *74*, 84-90.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.06.029>
- Posa, M. *Biochimie* **2014**, *97*, 28-38.
<https://doi.org/10.1016/j.biochi.2013.09.010>
- Posa, M. *Steroids* **2011**, *76*, 85-93.
<https://doi.org/10.1016/j.steroids.2010.09.003>
- Posa, M.; Bjedov, S.; Sebenji, A.; Sakač, M. *Steroids* **2014**, *86*, 16-25.
<https://doi.org/10.1016/j.steroids.2014.04.018>
- Posa, M.; Pilipović, A.; Bjedov, S.; Obradović, S.; Tepavčević, V.; Sakač, M. *J. Mol. Liq.* **2016**, *224*, 9-18.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.074>
- Posa, M.; Farkaš, Z. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2010**, *75*, 767-784.
<https://doi.org/10.1135/cccc2009559>
- Posa, M.; Bjedov, S.; Tepavčević, V.; Mikulić, M.; Sakač, M. *J. Mol. Liq.* **2020**, *303*, 112634.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112634>
- Posa, M.; Tepavčević, V.; Grbović, Lj.; Mikulić, M.; Pavlović, K. *J. Phys. Org. Chem.* **2021**, *34*, e4133.
<https://doi.org/10.1002/poc.4133>
- Posa, M. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92*, 1826-1839.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.05.022>
- Posa, M.; Pilipović, A.; Popović, K.; Kumar, D. *J. Mol. Liq.* **2022**, *360*, 119473.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119473>
- Pilipović, A.; Oćokoljić, M.; Janev, M.; Posa, M. *J. Chem. Thermodyn.* **2022**, *167*, 106695.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106695>
- Pilipović, A.; Vapa, I.; Tepavčević, V.; Puača, G.; Posa, M. *Molecules* **2023**, *28*, 6722.
<https://doi.org/10.3390/molecules28186722>
- Farkas Agatić, Z.; Popović, K.; Kumar, D.; Škorić, D.; Posa, M. *J. Mol. Liq.* **2023**, *379*, 121682.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121682>
- Posa, M.; Ćirin, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 14722-14728.
<https://doi.org/10.1021/ie301648h>
- Posa, M.; Pilipović, A. *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *138*, 167-178.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.020>
- Posa, M.; Pilipović, A. *J. Chem. Thermodyn.* **2020**, *150*, 106179.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106179>
- Posa, M.; Pilipović, A. *J. Chem. Eng. Data* **2020**, *65*, 106-119.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00797>
- Posa, M.; Škorić, D.; Pilipović, A. *J. Mol. Liq.* **2023**, *369*, 120870.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120870>
- Posa, M.; Pilipović, A.; Tepavčević, V.; Obradović, S. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 691-701.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00880>
- Posa, M. *Symmetry* **2022**, *14*, 2337.
<https://doi.org/10.3390/sym14112337>
- Posa, M.; Kovačević, B.; Pilipović, A. *J. Mol. Liq.* **2019**, *279*, 700-710.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.027>
- Posa, M.; Pilipović, A.; Torović, Lj.; Cvejić Hogervorst, J. *J. Mol. Liq.* **2019**, *273*, 134-146.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.007>
- Posa, M. *J. Mol. Liq.* **2018**, *256*, 320-329.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.035>
- Posa, M. *J. Mol. Liq.* **2019**, *288*, 111019.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111019>
- Posa, M. *J. Mol. Liq.* **2021**, *334*, 116158.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116158>
- Posa, M.; Bhattarai, A.; Khan, J.M.; Saha, B.; Kumar, D. *Colloids Surf. A* **2023**, *674*, 131951.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131951>
- Bhattarai, A.; Rub, M.A.; Posa, M.; Saha, B.; Asiri, A.M.; Kumar, D. *Colloids Surf. A* **2022**, *655*, 130334.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130334>
- Posa, M.; Farkas Agatić, Z.; Popović, K.; Škorić, D.; Csanádi, J. *J. Chem. Thermodyn.* **2020**, *140*, 105914.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105914>

Micelles and mixed micelles where the sterane skeleton is in the focus. A report from a chemist from the Southern Region

Bile salts are steroid biosurfactants synthesized from cholesterol in the liver of vertebrates. Bile acid anions build primary micelles at a specific concentration called critical micellar concentration (CMC) by associating over the steroid skeleton's hydrophobic (convex) surfaces. Certain anions of bile acids at their total concentration, which is several times higher than CMC form secondary micelles by connecting primary micelles with hydrogen bonds. In the $\ln k - n$ plane (k is the retention parameter of reverse-phase HPLC and n corresponds to the aggregation number measured at a concentration several times higher than CMC), bile acid anions that form primary micelles due to hydrophobic interaction form linear congeneric groups (LCG); bile acid anions that form secondary micelles are outliers compared to LCG. Usually, these bile acid anions have two jumps on the concentration dependence function of the spin-lattice relaxation time. If bile acid anions have an α axial OH group attached to the C3 carbon, and α axial or β equatorial OH group or an oxo group on the C7 carbon of their sterane skeleton, they do not build secondary micelles. Namely, these polar groups with the C7 carbon of the sterane skeleton are sterically hindered by the D ring. Therefore, a steric repulsive interaction is created during the formation of secondary micelles if an OH group of another bile acid anion (monomer) or primary micelle approaches the sterically hindered groups from the concave surface of the sterane skeleton. Bile acid anions such as isoursodeoxycholic acid in the $\ln k - \ln \text{CMC}$ plane are outliers compared to LCG, which means that, in this case, there are hydrogen bonds between the micellar building units in the primary micelle.

Since bile salts build relatively small micelles from a few building units, the goal was to obtain derivatives that build larger micelles (therefore, they have a greater capacity for micellar solubilization). Thus, derivatives with C7-octylidene groups were obtained, which have a specific increase in the capacity of micellar solubilization of the hydrophobic molecular guest compared to the starting derivatives. Bile acid derivatives that are more hydrophobic than deoxycholic acid, however, have less membrane toxicity. In these derivatives, there is a carboxymethyl group on the C3 car-

bon of the sterane skeleton. In contrast, the C24 carbon has an OH group. Lactone and lactam derivatives of bile acid salts have reduced hydrophobicity on the convex surface (β side) of the sterane skeleton, but they are still able to build micelles. Near their critical micellar concentration (CMC), they probably form Small's primary micelles.

In addition to synthesis, the desired properties can be obtained using mixtures of monocomponent surfactants. Binary mixtures of surfactants at a specific total concentration of the mixture form mixed micelles in which the ratio of surfactants usually differs from the initial ratio of surfactants in their binary mixture. The thermodynamic stabilization of the binary mixed micellar pseudophase about the hypothetical ideal state (intermolecular interactions between the different particles and the conformational states of the particles are identical to those of monocomponent states) is described by the molar excess Gibbs free energy (g^E). The dependence of g^E on the molar fraction of surfactant i (x_i) from the binary mixed micelle can be described by a symmetric function (symmetry is described to the line parallel to the y-axis (i.e., g^E -axis) and passes through $x_i = 0.5$) or by an asymmetric function. Theoretical analysis (canonical partition function, conformational analysis) examines how the presence of different polar functional groups, some of which are sterically hindered from the steroid skeleton of the bile salt (surfactant), affect the symmetry of the function g^E of the binary mixed micelle of the cholic acid anion (bile salt) and classical cationic surfactant (hydrophobic tail and polar head). If the steroid skeleton of the bile salt contains non-sterically shielded polar groups (or the temperature is relatively high), g^E is a symmetric function (first-order Margules function (1)). At the same time, if the steroid skeleton also contains sterically hindered polar groups, then the g^E function is asymmetric (2). Applying the two-fluid theory to the binary mixed micellar pseudophase for the molar excess Gibbs free energy always yields the second-order Margules function (3). Therefore, the influence of sterically hindered and non-hindered polar groups of surfactant i on the formation of intermolecular interactions with classic surfactant j cannot be distinguished.

A kolozsvári magyar kémiai felsőoktatás múltja és jelene (1872–2022)

BARABÁS Réka*, PAIZS Csaba

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet,
Arany János utca 11, 400028, Kolozsvár, Románia*

Bevezetés

A kémiai kutatásnak a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen komoly hagyományai vannak az elmúlt 150 évre visszamenően, sok neves vegyész tudományos munkássága fűződik a Kémia és Vegyészmérnöki Kar kutatólaboratóriumaihoz. Írásunk igyekszik szemléltetni a múltat és a jelent egyaránt, bemutatva azokat a hírneves és világszinten elismert vegyészeinket, akik hozzájárultak a kémia fejlődéséhez, valamint az utókor kineveléséhez.

Tanulmányunk három nagy periódust foglal magába (a teljesség igénye nélkül): ismerteti a vegyészek életrajzát és munkásságát a Ferenc József Tudományegyetemen 1872–1945 között, ezt követően a Bolyai Tudományegyetemen 1945–1959 között, végül a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen 1959-től napjainkig.

1. Bevezető: előzmények

Erdélyben a természettudományok, és ezen belül a kémiai jellegű tudományok magyar nyelvű oktatása Apáczai Csere János koráig nyúlik vissza. Az 1655-ben megjelent Magyar Encyclopaedia VII. részében, a philosophia naturalisban a természet világának részletes leírása fizikai földrajzzal indul, majd a fizika és kémia néhány részletét is érinti.

A kolozsvári Királyi Akadémiai Líceumhoz kapcsolódik a kémiának, mint különálló tantárgynak az oktatása Magyarországon, és ezen belül Erdély területén. Lavoisier munkásságának tulajdoníthatóan az 1700-as évek második felére egész Európában egyre nagyobb teret hódított a kémia. Ekkor a fémipar fellendülése következtében a kémia leginkább művelt ága a kohászati kémia volt. A kolozsvári akadémia tanárai már 1762-ben javaslatot tettek a kohászati kémia oktatására, a megvalósításra azonban nem itt, hanem Selmezbányán került sor. A selmezbányai Bányászati Akadémia lett a kémiai szakoktatás és tudományos kutatás bölcsője. Innen terjedt el a laboratóriumi oktatás, és az akkor szerveződő párizsi műegyetem, az École Polytechnique is ezt a módszert vette át. A Selmezbányán tanulók kiváló vegyészekké váltak, közülük a legnevesebb Müller Ferenc volt.

MÜLLER FERENC (1742. október 4., Poysdorf – 1825. október 12., Bécs) egyetemi tanulmányait a bécsi egyetemen kezdte, majd 1763-tól 1768-ig Selmezbányán folytatta az újonnan megalakult Bányászati Akadémián. Oklevele birtokában, 1778-ban megbízták az összes erdélyi bánya igazgatásával. Erdélyi működése alatt oldotta meg a rejtélyes érc (metallum problematicum) titkát, bebizonyítva, hogy egyes erdélyi arany- és ezüstérc azért kohósíthatók nehezen, mert egy új, addig ismeretlen elem van bennük. Felfedezését Klaproth is megerősítette, sőt az ő javaslatára az új elemet tellúrnak nevezték el. Azóta is a tellúr az egyetlen kémiai elem, amelynek felfedezése Erdélyhez kapcsolódik.¹

1790-ben a Gubernium pályázatot írt ki az erdélyi kohásztképzésre. Ketten is próbálkoztak ennek a feladatnak eleget tenni, az egyik Müller Ferenc, a másik Müller munkatársa, a Luxemburgból származó Etienne András volt. Az egyesített terv alapján 1793-ban megindult a kolozsvári akadémia a kémiai-metallurgiai iskola. Az itt oktató professzortól elvárták, hogy a diákok részére tankönyvet adjon ki. Erre Etienne vállalkozott, a könyv el is készült, így őt lehet az első magyar nyelvű egyetemi kémia tankönyv szerzőjének tekinteni. Sajnos a könyv nyomtatása anyagi nehézségek miatt félbemaradt, csak néhány íve készült el. Müller és Etienne utódai az akadémia kémia tanszékén jóval kisebb tehetségű emberek voltak, ami azt eredményezte, hogy a kémia oktatása hanyatlásnak indult, és 1850-től a tanszék üresen maradt.

Itt érdemes megemlíteni azt a tényt, hogy a marosvásárhelyi Református Kollégiumban a kémiát Bolyai Farkas adta elő, aki a kísérleti oktatáson kívül már a vegyjeleket is használta, Enyedén Benkő Ferenc, Kolozsváron pedig Berde Áron tanítottak. Nem feledkezhetünk meg az ásványi anyagok mellett Erdély gazdag ásványvízkincseiről sem, amelyeket már a középkorban ismertek. A 15. században Janus Pannonius krónikaiban találunk utalásokat egyes gyógyhatású erdélyi ásványvizekre is. A balneológia ebben az időben nagyrészt csak gyakorlati megfigyelésekre támaszkodhatott. A kémiai tudományok fejletlensége következtében a tapasztalatokat nem tudták tudományos érvekkel alátámasztani.

* Tel.: +40 761 612138, e-mail: reka.barabas@ubbcluj.ro,

A 18. század végén és a 19. század elején Lomonoszov, Lavoisier, majd Berselius, Liebig, Fresenius és más külföldi kutatók felfedezései nyomán rohamos fejlődésnek indult az analitikai kémia. A forrásvizek kémiai analízise lehetővé tette, hogy az eddig csupán kísérleti megfigyelésekre támaszkodó balneológusok a vizek kémiai összetételéből igyekezzenek bizonyos fiziológiai következtetéseket levonni. A nemzeti mozgalmak fellendülése idején mind több erdélyi orvos és vegyész vetette fel az itt található ásványvizek hasznosításának kérdését. A századfordulón jelent meg Nyulas Ferenc Erdélyországi ásványvizeknek bontásáról közönségesen című három kötetes munkája (Kolozsvár, 1800), amely számos ásványvíz kémiai analízisét is tartalmazta, s e vegyelemzések alapján értékelte az ásványvizek fiziológiai hatását. A székelyföldi és délkelet-erdélyi ásványvizek vizsgálatával kapcsolatban a 19. század első felében több művel találkozunk a szakirodalomban (például Gergelyffy András: *De aquis et thermis mineralibus terrae Siculorum Transylvaniae*, Nagyszeben, 1811). A későbbi évtizedek folyamán pedig főleg Hankó Vilmos munkáiról kell megemlékeznünk, amelyek már fiziológiailag fontos nyomelemek és gáznemű alkatrészek mennyiségi adatait is tartalmazták.

Az 1848-as szabadságharc leverése után néhány évvel, Gróf Mikó Imre áldozatos, kiváló szervezőtevékenysége során újjáéledt az erdélyi társadalmi és tudományos élet. Megalakult az Erdélyi Múzeum-Egyesület. A humán tudományos intézmények mellett különböző természettudományi ágakkal foglalkozó gyűjtemények, múzeumok alakultak, s egyre gyarapodtak az 1860–1870-es években, amikor is mindjobban megérlelődött egy erdélyi tudományegyetem megalakításának szükségessége.

2. A magyar kémiaoktatás és tudományos élet fejlődése Erdélyben a Ferenc József Tudományegyetemen (1872–1945)

Az erdélyi kémiaoktatás és -kutatás következő nagy korszaka a kolozsvári tudományegyetemhez köthető. Erdély modern egyetemének létrehozását a kiegészítés tette lehetővé. A kolozsvári egyetem létesítésére vonatkozó döntés többéves huzavona után, 1872-ben született meg, az egyetem alapítására vonatkozó javaslatot a magyar parlament 1872/XIX. törvénycikkelye szentesítette. Négy kar felállításáról döntöttek: a Jog- és Államtudományi, Orvostudományi, Bölcsészeti-, Nyelv- és Irodalomtudományi, valamint a Matematikai és Természettudományi Karéról. A négy karra 34 rendes és 5 rendkívüli egyetemi tanárt neveztek ki. Az egyetem ünnepélyes megnyitóját 1872. november 10-én, vasárnap tartották, másnap megkezdődött az oktatás mind a négy karon a beiratkozott 258 hallgatóval. Az egyetem első választott rektora Berde Áron professzor volt, rektorhelyettese pedig Brassai Sámuel. Segítségként az Erdélyi Múzeum-Egyesület nagy tudományos értéket képviselő könyvtárát és gyűjteményeit bérbe adta az egyetemnek.²

BERDE ÁRON (1819. március 8., Laborfalva – 1892. január 25., Kolozsvár) az unitárius egyház támogatásával végzett 1842–1844 között németországi tanulmányokat, főleg a természettudományokra és közgazdaságtanra szakosodott. 1844 és 1863 között az Unitárius Kollégiumban tanított és végzett vegytani kísérleteket. Négy évig igazgatott is. Közben népszerűsítő természettudományi lapot (*Természetbarát*) és közéleti újságot (*Hetilap*, Kolozsvári Közlöny) is szerkesztett. Ő írta az első magyar meteorológiai könyvet (*Légtüneménytan*, 1847) és egyik első kémia-könyvünket is.

FLEISCHER ANTAL (1845. július 19., Kecskemét – 1877. november 28., Kolozsvár) már gyermekkorától kezdve érdeklődött a természettudományok iránt, sokat botanizált, és kedvenc tantárgya a fizika volt. A középiskolai tanulmányait jelesen végezte a kecskeméti evangélikus-református gimnáziumban. A gyógyszerészi hivatást választotta, így állt be 1860-ban a neves Gallé Emil Szentháromság Gyógyszertárába gyakornoknak. A tirocinális vizsgáját eredményesen letéve még egy esztendő telt el itt segédként. Rövid ideig még Pesten, Fauser Antal Szent Terézia elnevezésű gyógyszertárában, majd az osztrák Steierben Brittinger gyógyszertárában dolgozott. A bécsi tudományegyetemen 1866-ban gyógyszerészi oklevelet kapott.

Pályáját a Moson megyei Mosony Magyar Korona nevű gyógyszertárában kezdte. Ekkor a megyei tisztii főorvos hivatalos átiratban kérte a gyógyszerészi oklevelének és a keresztlevelelnek a felmutatását. Ebben az időben még érvényben volt III. Ferdinánd magyar király 1644. évi Lex Sanitaria Ferdinandina erősen kirekesztő rendelkezésének 7. paragrafusa: „a gyakornok 4 évig tanuljon egy gyógyszerertárban. Törvényes születésű legyen és katolikus vallású, valamint a latin nyelvben tudjon valamilyen jártasságot felmutatni”.³ Éppen ezért a nem katolikus vallású fiatal sajnos ekkor még nem léphetett gyógyszerészi pályára. Fleischert mint önérzetes, ambíciós ifjút sértette, hogy a régi törvénnyel megtagadták tőle a gyógyszerészi pályán való működést. Nem csoda, hogy így zárkózottabb lett, és elhatározta, hogy más területen folytatja a szakmai hivatását. A budapesti egyetemen a tudományos munkában talált vigaszt és jövőt. Dr. Than Károly egyetemi tanár mellett kidolgozott értekezésével 1868-ban gyógyszerészdoktori diplomát kapott, majd 1872-ig professzora mellett tanársegédként dolgozott. 1872 októberében a kolozsvári egyetem megalapításakor a Matematikai és Természettudományi Kar Elméleti és Gyakorlati Vegytan tanszékének élére nevezték ki.

Kezdetben az intézet alkalmatlan volt az előadások, laboratóriumi gyakorlatok és a tudományos kutatások végzésére, mert nagyon hiányoztak a korszerű eszközök, felszerelések. A következő tanévben Fleischer tanszabadságot kapott külföldi egyetemi laboratóriumok megtekintésére Trefort Ágoston közoktatásügyi minisztertől. Ideje legnagyobb részét a bonni egyetemen, F. Kekule neves vegyészprofesszor mellett töltötte, akivel tudományos téren is együttműköd-

tek. Az itt szerzett tapasztalataival szervezte és rendezte be a kémiai intézete laboratóriumait. (Csak halála után, 1903-ban készült el a korszerű kémiai pavilon.)

Fleischer világos és szabatos előadásmódjával hamarosan elnyerte tanítványai tiszteletét. Az ő patronálásával nyílt meg 1874-ben a Kolozsvári Egyetem Gyógyszerészhallgatók Segély Egyesülete, melynek tiszteletbeli elnökévé őt választották meg. A közoktatásügyi miniszter felkérte az egyetemet, hogy készítsen javaslatot a gyógyszerészhallgatók alaposabb képzésére. A gyógyszerészképzés terén elért eredményeiért 1875. május 10-én a Magyarországi Gyógyszerész-Egyesület tiszteletbeli tagjává választotta. 1877. október 28-án öngyilkosságot követett el. Hamvait Kecskeméten helyezték örök nyugalomra.⁴

Fleischer halála után a megüresedett tanszékre 1878-ban a 17 pályázó közül Fabinyi Rudolfot nevezték ki az elméleti és gyakorlati vegytan tanszék professzorának.⁵

FABINYI RUDOLF (1849. május 30., Jolsva – 1920. március 7., Budapest) magyar vegyész, tudományszervező. Ő volt a Vegytani Lapoknak, az első magyar nyelvű kémiai folyóiratnak az alapítója, valamint a Magyar Kémikusok Egyesületének első elnöke.

A Pesti Tudományegyetemen kémia–fizika szakos középiskolai tanári oklevelet, illetve doktorátust szerzett, majd Than Károly ajánlásával a szerves kémia magántanárává habilitálták. 1871-től a Magyar Királyi József Műegyetemen Nendtvich Károly professzor tanársegédjeként dolgozott. Ezt követően kétéves állami ösztöndíjat kapott, melynek során több jeles európai laboratóriumban dolgozott, így Johannes Wislicenus mellett Würzburgban, Zdenko Hans Skraup mellett Grazban, Robert Wilhelm Bunsen laboratóriumában a Heidelbergi Egyetemen.

1878-ban Charles Adolphe Würtz tanszékéről, a Sorbonne-ról tért haza a kolozsvári tudományegyetem (1881-től Magyar Királyi Ferenc József Tudományegyetem) Vegytani Intézetének élére. A tanszéken szerves és szervetlen kémiai, analitikai kémiai és kémiai technológiai kutatások is folytak. Intézetében 1887-ben vegykísérleti állomás létesült, amely közegészségügyi feladatokat látott el, valamint ipari és műszaki vizsgálatokkal is foglalkozott. 1882-ben Fabinyi saját költségén megindította a Vegytani Lapokat, az első magyar nyelvű kémiai szakfolyóiratot. A havonta megjelenő szaklap a tanszéken folyó kutatások eredményei mellett friss nemzetközi kutatási eredményeket is közölt. A lap 1889-ben szűnt meg anyagi erőforrások hiányában. Fabinyit 1891-ben a Magyar Tudományos Akadémia levelező, majd 1915-ben rendes tagjának választotta. Akadémiai székfoglalójában Stereochemiai tanulmányok címen az azaril-aldoxim sztereoizomériáját ismertette.

Fabinyi professzor az oktatásban a hallgatókkal való eleven kapcsolat híve volt. Tankönyvet sokáig nem is írt, elvárta az előadásokon való intenzív figyelmet. Előadásainak

anyagát a tanszéken dolgozó Ruzitska Béla lejegyezte és kiadta. Fabinyi Rudolf az egyetem rektori tisztét töltötte be 1900-tól 1901-ig. Fontosnak tekintette a tudománynépszerűsítést, ezért számos előadást tartott az Erdélyi Múzeum-Egyesület Orvos-Természettudományi Szakosztályának ismeretterjesztő estélyein. Az 1907-ben megalakuló Magyar Kémikusok Egyesülete első elnökének őt választotta. Ebben a funkciójában 1909-ben elindította a Magyar Kémikusok Lapját.

A termékeny életút végén a történelem durván közbeavatkozott. 1919 őszén az egyetem tanári karának többségével Fabinyi professzor is Budapestre menekült, ahol 1920. március 7-én, valószínűleg spanyolnáthában meghalt.^{6,7}

RUZITSKA BÉLA (1867. augusztus 24., Kolozsvár – 1942. augusztus 2., Kolozsvár) vegyész, egyetemi tanár. Szülővárosában, az Unitárius Főgimnáziumban érettségizett, majd tanulmányait a Ferenc József Tudományegyetemen folytatta, ahol 1890-ben szerzett vegytani és természetrajzi diplomát. Tanulmányai befejeztével tanársegéd lett, 1901-ben pedig az egyetem adjunktusa, később tanára. 1913-ban egy második vegytan tanszékot szerveztek számára. Az egyetem bezárása után is Kolozsváron maradt, az Állami Vegyvizsgáló Állomás vegyésze lett, majd a Marianum Leánynevelő Intézetben tanított kémiát és áruismeretet. 1940-től újra a Ferenc József Tudományegyetem kémia-technológia tanszékének vezetője volt tragikus haláláig. Élelmiszerkémiai, elemzőkémiai és általános kémiai kérdésekkel foglalkozott (RMIL 2010).

Munkái: Bevezetés az elméleti chemiába (Kolozsvár, 1894), Az élelmiszerek chemiai vizsgálata (Budapest, 1905), A természetes festőanyagok abszorpciós-spektrumos vizsgálata és kimutatása (MTA pályamunka, 1913), Fabinyi Rudolf emlékezete (az Erdélyi Orvosi Lap különnyomata, Kolozsvár, 1923), Az atomelmélet újabb fejlődése (székfoglaló az Erdélyi Katholikus Akadémia 1931. február 10-ei felolvasóülésén, Kolozsvár, 1931).

Lejegyezte és kétszer is kiadta (1895, 1906) egykori tanára, később kollégája, Fabinyi Rudolf előadásainak anyagát.

SZÉKI TIBOR (1879. április 18., Kolozsvár – 1950. december 4., Budapest) a kolozsvári egyetemen szerzett gyógyszerész diplomát. 1902-ben doktorált gyógyszerészetből és kémiából. Fabinyi hamar felismerte a fiatal Széki tehetségét, és hogy szerves kémiai ismereteit tovább fejleszthesse, Berlinbe küldte, ahol a világhírű Karl Liebermann mellett dolgozott. Hazatérése után Fabinyi asszisztenseként dolgozott, 1905-ben jelent meg első közös közleményük a Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft folyóiratban, melyet még számos cikk követett. Széki Tibor sikeres kutatói és oktatói tevékenységét jelzi, hogy A benzolgyűrűs vegyületek kémiája című munkájáért 1907-ben magántanári képesítést kapott, 1917-ben egyetemi nyilvános rendkívüli tanárrá nevezték ki, majd pedig Fabinyi halála után (1920) tanszékvezető lett.

3. A Bolyai Tudományegyetem (1945–1959)

A kolozsvári magyar egyetem létrehozásának dokumentumának aláírása után (1945. május 29-én írta alá I. Mihály király) a kolozsvári magyar egyetem a Bolyai Tudományegyetem nevet kapta és négy karból állt: Irodalom és Bölcsészettudományi Kar, Jog- és Közgazdaságtudományi Kar, Természettudományi Kar és Orvostudományi Kar.

A Természettudományi Karon működő három kémiai tanszék: Általános és Fizikai Kémia Tanszék (tanszékvezető: Imre Lajos), Szervetlen és Analitikus Kémia Tanszék (tanszékvezető: Soós Ilona) és Szerves Kémia Tanszék (tanszékvezető: Vargha László) vezetői közül Imre Lajos és Vargha László magyarországi vendégprofesszorok voltak. Később az Általános és Fizikai Kémia Tanszékre élére Szabó Árpád, a Szerves Kémia Tanszék élére pedig Balogh Antal került, mivelhogy megszűnt a magyarországi professorok szerződése.

4. A Babeş–Bolyai Tudományegyetem (1959-től)

A Bolyai Tudományegyetem egyesítése után a kolozsvári román tannyelvű Victor Babeş Tudományegyetemmel, az egyetem új neve: Babeş–Bolyai Tudományegyetem lett. Az egyesítés következményeként, a magyar nyelven történő oktatás egyre inkább ritkább lett. Az 1989-es fordulat a Kémia Karon is pozitív változásokat hozott: 1993-ban formálisan is megalakult a magyar tagozat.

A továbbiakban azokat az oktatókat soroljuk fel (a teljesség igénye nélkül), akik 1959 után a karunkon, magyarul oktattak.

IMRE LAJOS (1900. március 21., Litke – 1974. szeptember 22., Debrecen)

A Pázmány Péter Tudományegyetem Bölcsészettudományi Karán, 1924-ben vegyész diplomát szerzett majd tanársegédként, az egyetem Radiológiai Intézetében Weszelszky Gyula professzor mellett dolgozott.⁸

1928–1931 között külföldi tanulmányokat folytatott Berlinben Otto Hahn mellett dolgozott). Hazatérése után magántanár lett, majd intézeti tanári beosztásban 1940 őszéig Budapesten radiokémiával foglalkozott. 1940 októberében egyetemi nyilvános rendkívüli tanárrá nevezték ki a kolozsvári Ferenc József Tudományegyetem Általános és Fizikai-Kémia Tanszékére, 1943-tól rendes tanára, majd tanszékvezetője volt. 1946. szeptember 20. – 1950. január 1. között a Bolyai Tudományegyetem szerződéses nyilvános rendes tanára volt. 1949-ben Debrecenben telepedett le, mivel a Bolyai Tudományegyetemen tanító magyar állampolgárságú oktatókat elbocsátották. Itt az egyetem Természettudományi Kara Fizikai-Kémiai Tanszékének vezetője lett.

VARGHA LÁSZLÓ (1903. január 25., Berhida – 1971. július 1., Budapest) akadémikus egyetemi tanulmányait a Budapesti Egyetem kémia–fizika szakán végezte a doktori fokozat megszerzésével (1926). 1931–1932 között a Szegedi Egyetem Orvosvegytani Intézetének, majd az egyetem Szerves Kémia Intézetének tanársegédje és a tihanyi Biológiai Kutatóintézet munkatársa is volt. 1940-től a Kolozsvári Ferenc József Tudományegyetem szerves kémia tanáraként oktatott. 1945–1950 között a Bolyai Tudományegyetemen tanított szerződéses professzorként, azonban 1950 után el kellett hagynia az országot. A Magyar Tudományos Akadémia levelező (1951), majd rendes tagjává választották (1957).

SOÓS ILONA (1903. október 30., Kolozsvár – 1975. október 20., Budapest) egyetemi tanulmányait az I. Ferdinánd Egyetem gyógyszerészeti szakán végezte 1927-ben. A Bolyai Tudományegyetem, majd a BBTE Szervetlen Kémia Tanszékén volt tanár nyugdíjazásáig (1973). 1948–1973 között címzetes egyetemi tanár, 1952-ben a Kémia Kar dékánja, valamint 1950–1955 között a Román Akadémia Kolozsvári Kémia Osztályának munkatársa volt.

BALOGH ANTAL (1905., Fitód – 1975. február 2.) A kolozsvári I. Ferdinánd Egyetemen kémia–fizika szakon végzett, majd Csíkszeredában volt tanár 1940-ig. Vargha László professzor irányítása mellett doktori fokozatot szerzett. Vargha Lászlónak az egyetemről való távozása után a Bolyai Tudományegyetem Szerves Kémia Tanszékének irányítója és megbízott előadója lett. Gyógyszerkutató tevékenysége jelentős, munkatársaival, tanítványaival számos újítást végzett. Nevéhez kötődik többek között a Kloromicetin hazai gyártási technológiájának kidolgozása.

1958 után eltávolították az egyetemről, majd a kolozsvári Gyógyszerkutató Intézetben folytathatta tevékenységét az ott dolgozó volt tanítványai segítségével.^{1,9}

FELSZEGHY ÖDÖN (1907. november 23., Nagyszeben – 1984. június 2., Kolozsvár) A kolozsvári Ferdinánd Egyetemen szerzett vegytan szakos tanári oklevelet (1930), majd 1943-ban doktori fokozatot szerzett. 1941–45 között egyetemi tanársegéd volt, majd előadótanár, 1960-tól pedig egyetemi tanárként tanított a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen. Úttörő volt a biokémia tantárgyként való bevezetésében.

SZABÓ ZOLTÁN GÁBOR (1908. május 30., Debrecen, – 1995. június 16., Budapest) kétszeres Kossuth-díjas vegyész (fizikai-kémiával foglalkozott), egyetemi tanár, az MTA rendes tagja. 1940–1946 között a kolozsvári egyetemen tanított. 1951-ben a Magyar Tudományos Akadémia levelező, 1964-ben rendes tagjává választották. Kutatási területe: homogén gázreakció-kinetika, szilárd fázisú reakciókinetika, katalízis.

SZABÓ ÁRPÁD (1913. december 11., Székelyudvarhely – 2005. szeptember 9., Kolozsvár) Egyetemi tanulmá-

nyait a kolozsvári I. Ferdinánd Király Tudományegyetem Természettudományi Karán kezdte, ahol tanári diplomát, majd a Jászvásári Egyetemen mérnöki diplomát szerzett 1937-ben. 1943-ban bölcsészdoktori címet nyert fizika tárgyú dolgozatával a Ferenc József Tudományegyetemen, majd a Bolyai Tudományegyetemen 1958-ban a kémiai tudományok doktori fokozatát is megszerezte.

1940-ben a kolozsvári Ferenc József Tudományegyetem Természettudományi Karára tanársegédnek hívták, a háború utolsó évében pedig 1944–1945 között a budapesti Tungsram Művekben volt kutató. 1945-ben újra a Bolyai Tudományegyetemre oktatója lett. 1956-tól nyugdíjazásáig (1980-ig) a kolozsvári Atomfizikai Kutatóintézet kutatójaként dolgozott.

KULCSÁR J. GÉZA (1918. július 22., Balázsfalva – 1974. június 19., Kolozsvár) vegyész-mérnök, kémiai szakíró volt, aki a Bolyai Tudományegyetemen előadó tanárként dolgozott 1951-től. A kémiai technológiai tanszék vezetője volt, és tíz éven át alelnöke a Mérnökök és Technikusok Országos Egyesülete kolozsvári fiókjának.

KÉKEDYNÉ KISS ERZSÉBET (1919. március 12., Kolozsvár – 2009. június 8., Kolozsvár) kutató, vegyészeti szakíró. A kolozsvári egyetemen kezdte oktatói és tudományos pályáját. A bróm-hidrogén oxidációjának mechanizmusa című értekezésével doktorált (1944) és mint egyetemi adjunktus vonult nyugalomba (1976).

KÉKEDYLÁSZLÓ (1920. november 28., Máramarossziget – 2004. március 24., Kolozsvár) romániai magyar kémikus, a Magyar Tudományos Akadémia külső tagja, a Román Akadémia levelező tagja.

Kiváló tanulmányi eredményeinek köszönhetően 1942-ben kinevezték gyakornoknak a dr. Szabó Zoltán tanszékvezető professzor által vezetett Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékre. 1944-ben megszerezte a vegyészdoktori címet. 1945-ben egyetemi tanársegédnek léptették elő, és még ennek az évnek az őszén egyetemi adjunktusi kinevezést kapott a megalakult kolozsvári Bolyai Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékére.^{11,12}

1951-ben előléptették egyetemi előadótanárnak (docensnek). Néhány év múlva a didaktikai műhely segítségével megszerkesztette – elsőként Romániában – a termomérleget, és munkatársaival komplex vegyületek termogravimetriás viselkedését tanulmányozta. Rövid időn belül differenciál termikus analízis végzésére szolgáló berendezést és mágneses szuszceptibilitás meghatározására alkalmas mérleget szerkesztett.

Az 1957–1958-as tanévtől bevezették a Műszeres analízis nevű kurzust, melynek oktatását ugyancsak rábízták. 1953-ban a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék vezetőjének, majd 1956-ban a Kémia Kar dékánjának nevezték ki, mely beosztásokkal járó feladatokat az egyetemnek a Victor

Babeş Tudományegyetemmel való összevonásáig, 1959-ig látta el.

SOÓ ATTILA (1923. szeptember 23., Székelyudvarhely – 2001. december 22., Kolozsvár) 1943-tól egyetemi gyakor-nok, 1945-ben a Bolyai Tudományegyetemen tanársegéd volt, majd a BBTE-n adjunktusaként dolgozott nyugalomba vonulásáig (1983).

VÁRHELYI CSABA (1925. szeptember 26., Kézdivásárhely – 2015. október 30., Kolozsvár) 1949–1959 között a Bolyai Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékének tanársegédje, majd 1959–1964 között az egyesített Babeş–Bolyai Tudományegyetem ugyanazon tanszékén tanársegéd volt. 1964-től egészen az 1988-ban történt nyugdíjba vonulásáig előbb tanársegéd, majd II. fokozatú tudományos főkutató, végül pedig adjunktus volt.

Fiataltanársegédként 1949-től a Bolyai Tudományegyetemen laboratóriumi gyakorlatok megszervezésével kellett foglalkoznia. Sikeres didaktikai tevékenységét igazolja az ebben az időszakban megjelent litografált jegyzete, laboratóriumi kézikönyve.

Kutató munkája során több mint 2000 új, egyszerű és egyes ligandumú komplexvegyületet állított elő, melyek jellemzését és sokoldalú fizikai-kémiai vizsgálatát is elvégezte munkatársaival. Munkájának eredményeit mintegy 500 tudományos közleményben írta le, melyeknek mintegy fele külföldi tudományos folyóiratokban jelent meg.

Tagja volt az Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaságnak és a Magyar Kémikusok Egyesületének. Az Erdélyi Múzeum-Egyesület újjáalakulásakor alapító tag volt, 2003-tól pedig tiszteletbeli tag.

ZSAKÓ JÁNOS (1926. január 22., Kolozsvár – 2001. augusztus 8., Kolozsvár) Pályáját a Kémia Karon gyakor-nokként (1948–1949), majd tanársegédként (1950–1952) kezdte. A RNK Akadémia Kolozsvári Kémiai Intézetében folytatta doktori tanulmányait (1952–1955), 1956-ban a kémiai tudományok doktora lett. 1955–1963 közt adjunktusi, 1963–1990 közt docensi beosztásba került a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen. 1990-től egyetemi tanár, 1991-től a Kémia Doktori Iskola tagja volt. 1990–1991-ben az erdélyi Bolyai Társaság kolozsvári szervezetének elnökévé választották. 1992-ben a Budapesti Műszaki Egyetemen vendégprofesszorként tevékenykedett. Tagja volt az Erdélyi Múzeum-Egyesületnek és az Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaságnak, 1991-től haláláig a FIRKA című folyóirat főszerkesztője volt.¹³

VARGHA JENŐ (1924. január 19., Lisznyó – 2007. július 19., Kolozsvár) 1949-ben államvizgázott, majd utolsóéves diákként gyakornokként kapcsolódott be az egyetemi oktatásba és kutatásba.

A Bolyai Tudományegyetem tanársegédjeként a hallgatók tudományos körét vezette, előadótanárként 1952–1953 között dékánja volt a Kémia Karnak. 1962-ben a Bukaresti Egyetemen védte meg doktori dolgozatát melyben a ftalimido-imidonitril származékok tanulmányozásáról érkezett. Balogh Antal professzorral és Papp Ilona tanársegéddel együtt végzett kutatómunkája az aminosav-származékok, dipeptidek és fehérjék témaköréhez köthető.

Több magyar és román nyelvű egyetemi jegyzet szerzője és társszerzője volt. Évtizedeken át a Studia Universitatis folyóirat kémiai füzetait, 1990-es elindításától a FIRKA, majd 1993-tól az Erdélyi Múzeum-Egyesület Természettudományi és Matematikai Szakosztályának közleményeit, a Múzeumi Füzeteket igényesen szerkesztette.

BENKŐ ANDRÁS (1927. december 22., Kisbacon – 2020. január 4., Hajdúszoboszló) Tanársegédként kezdte el munkásságát a Bolyai Tudományegyetemen, ahol szerves kémiát oktatott. Doktori fokozatot 1965-ben szerzett Bukarestben. Szerves kémiai kutatásai eredményeként számos, szaklapokban publikált cikk, valamint egy gyógyszer szabadalom is született. 1993-ban nyugdíjba vonulása után is még néhány évig óraadóként folytatta tevékenységét az egyetemen.

ALBU JÓZSEF (1928., Zágon – 2008., Kolozsvár) Az egyetemi tanulmányainak befejezése után a Bolyai Tudományegyetem tanársegédjeként kezdte meg oktatói tevékenységét. Termodinamikát és kolloid kémiát oktatott, mely előadásokat, laboratóriumi gyakorlatok vezetését, szakdolgozatok irányítását jelentette. Fő kutatási területe a kolloid kémia volt, tapasztalatait számos szakfolyóiratcikk szerzőjeként/ társszerzőjeként tette közzé.

MURESAN-KERTÉSZ JUDIT-MIRIAM (1929., Kolozsvár) pályafutását a Bolyai Tudományegyetem oktatójaként kezdte, majd az 1959-es összevonást követően a Babeş–Bolyai Tudományegyetem adjunktusa, majd docense volt. A fizikai-kémia területén több tárgyat is oktatott: reakciókinetikát, elektrokémiát, kolloid kémiát, de a legfontosabb területe a makromolekulák fizikai-kémiája volt. Kutatásaiban a szintetikus makromolekulák tanulmányozásával foglalkozott. Oktatási tevékenységét nyugdíjba vonulása után is folytatta óraadóként.

VODNÁR JÁNOS (1929. szeptember 10., Borsabánya – 2016. május 24., Budapest) A Szerves Kémia Tanszék gyakornokaként (1954–1957), majd tanársegédjeként (1957–1963) dolgozott, fő szakterülete a kémiai technológia volt. 1963-tól a Babeş–Bolyai Tudományegyetem adjunktusa, majd 1977-től docens, 1990-ben egyetemi tanárrá nevezték ki. 1999-től általános kémiai technológiát oktatott magyar nyelven a Babeş–Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyészmérnöki Karán a kémia-fizika, a vegyész és a biológia-kémia szakos hallgatóknak.

MAKKAY FERENC (1930. szeptember 16., Máramarosziget – 2023. július 8., Kolozsvár) Pályáját az

egyetem gyakornokaként kezdte. Tanársegéd volt előbb a Bolyai, majd az egyesített Babeş–Bolyai Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén (1957–1970). 1970-ben a kémiai tudományok doktora lett, később, 1976–1979 közt főiskolai docens a kolozsvári Tanártovábbképző Intézetben, majd újra az egyetem munkatársa 1979-től 1995-ös nyugdíjazásáig.

MAKKAY KLÁRA (1930. november 4., Kolozsvár – 2023. augusztus 22., Kolozsvár) Pályáját a Román Akadémia kolozsvári fiókjának kémiai intézetében kezdte, laboratóriumvezető (1958–60), majd a Babeş–Bolyai Tudományegyetem kémiai tanszékén tanársegéd (1960–64), később pedig adjunktus volt (1964–88). A kémiai tudományok doktora címet 1968-ban szerezte meg. Nyugalomba vonult 1988-ban. Az általa oktatott tantárgyak a következők voltak: szerves kémia, a kémia tanításának módszertana (1976–1988).

MÁTHÉ JÁNOS (1932. június 21., Kolozsvár – 1982. május 12., Kolozsvár) 1957-től a Bolyai Tudományegyetem Kémia Karán tanársegéd, aztán adjunktus volt. 1970-ben doktorrá avatták, 1978-tól a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen előadótanár lett.

Legfontosabb munkái között szerepel a Fizikai kémia, reakciókinetika című egyetemi jegyzet (Kolozsvár, 1972), Az anyag szerkezete. A modern kémiai fizika alapjai című könyv két kiadása (Kolozsvár, 1974 / Budapest, 1979), a Molekulaspektroszkópia és kvantumkémiai számítások című tankönyv (Budapest, 1982).

HANTZ ANDRÁS (1934. február 3., Kolozsvár – 2021. január 14., Kolozsvár) Szakmai működését a marosvásárhelyi Orvosi és Gyógyszerészeti Intézetben kezdte, 1957-től a Kolozsvári Kémiai Intézetben kutató, 1967-től pedig főkutató volt. 1970-ben a Szovjetunióban (Moszkvában és Kazánban) dolgozott, 1972–1973-ban az NSZK-ban (Mainzben) az Alexander von Humboldt Alapítvány ösztöndíjasaként tevékenykedett (RMIL 2010).

Nyugdíjba vonulása után a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen (1998–2003) és a Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem csíkszeredai karán (2002–2013) oktatott. 2012-ben a Magyar Érdemrend Tisztikeresztjével tüntették ki.

MUZNAY CSABA (1935. augusztus 3., Szatmárnémeti – 2016. szeptember 12., Kolozsvár) 1962-től a Babeş–Bolyai Tudományegyetem tanársegédjeként dolgozott. A 1979-ben a kémiai tudományok doktora lett, adjunktusként, majd docensként tevékenykedett a szervetlen-analitikai kémiai tanszéken.

Kutatott tárgykörei az oldatok elektromos vezetőképessége, a vegyi egyensúlyok, a folyékony víz és nehézvíz szerkezete. Ezenkívül ipari megoldásokat dolgozott ki, középiskolai tankönyveket fordított.

BOLLA CAROL-CSABA (1949. június 19., Nagysármás, Maros megye – 2021. december 4. Kolozsvár) nevéhez fűződik a Kémia és Vegyészmérnöki Karon a magyar nyelvű kémiaoktatás és a magyar tagozat újjáalakulása, valamint a magyar diákság megszervezése. Ezekben az években szervezte meg a magyar nyelvű egyetemi oktatás népszerűsítését Erdély jelentősebb iskoláiban, újraélesztette az egyetemi és középiskolai magyar kémiatanárok kapcsolatát.

Tudományos kutatási területei az elektrokémia és a kémiai reakciók kinetikája. A kémiai reakciók kinetikája témakörében, a Briggs–Rauscher oszcillációs reakciórendszerben a különböző kísérleti paraméterek (reagenskoncentráció, hőmérséklet) hatását tanulmányozta az oszcillációk periódusára és amplitúdójára nézve.

VERESS ERZSÉBET (1949. március 8., Kolozsvár – 2020. november 10., Kolozsvár) Diplomás vegyészként, később tudományos munkatársként, majd főmunkatársként dolgozott a Kémia Kar Analitikai Kémia Tanszéke mellett létrehozott kutatócsoportban (LCCA/CCCA) és a Raluca Ripan Kémiai Kutatóintézetben (ICRR). Az 1998–2007 közötti periódusban a Babeş–Bolyai Tudományegyetem Kémia Kara Szervetlen Kémia Tanszékének adjunktusa volt.

Tagja volt több szakmai és civilszervezetnek, például a Romániai Kémikusok Egyesületének (SeCR), a Román Analitikus Vegyészek Egyesületének (SCAR), az EMTE-nek és az EME-nek. 1998–2005 között az EME Természettudományi Szakosztályának titkára volt, 2005-től 2012-ig pedig a szakosztály elnöke.¹⁰

Az alábbi vegyészekről nagyon kevés adat maradt fenn, ezért a róluk készült leírás hiányosságáért a szerzők vállalják a felelősséget.

ALMÁSI MIKLÓS szerves kémikus, a Leningrádi Egyetemen szerezte kandidátusi (doktori) oklevelét. Heterogén katalízissel, katalizátorok előállításával foglalkozott (hivatalos adat nincs róla).

CÂMPEAN EUGEN 1990-ben került a kolozsvári Babeş–Bolyai Tudományegyetem Kémia Karának Szerves Kémia Tanszékére, mint adjunktus. 1994-ben egymásután több ösztöndíjban részesült, előbb Budapesten, majd az Egyesült Államokban dolgozott.

KACSÓ FERENC szerves kémikus volt, docensként ment nyugdíjba. Almási Miklós kutatócsoportjában dolgozott (hivatalos adat nincs róla).

MÁNOK FERENC szervetlen kémiával foglalkozott és kémiai szakfordító volt. Átmeneti fémek diaminokkal, diketonokkal, dioximokkal, Schiff-bázisokkal képzett vegyületeit tanulmányozta, valamint heteropolisavak és vegyes oxidok kémiájával foglalkozott. A polarográfiás és más elektrokémiai vizsgálatokba kapcsolódott be, majd ebben

a témakörben írta később doktori disszertációját (hivatalos adat nincs róla).

SOMAI MAGDOLNA szervetlen kémikus, a komplex vegyületek kémiájának kutatója, Várhelyi Csaba kutatócsoportjában dolgozott (hivatalos adat nincs róla).

SZOTYORI LÁSZLÓ a szerves kémia kutatója, egyetemi adjunktus a Kémia Karon, heterogén katalízissel foglalkozott, 1970-ben családjával Magyarországra telepedett át (hivatalos adat nincs róla).

4.1. A közelmúlt és a jelen oktatói a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézetben

Az 1959-es egyesülés után a Kémia Kar magyar tanárai a lehetőségekhez mérten tovább tanítottak és dolgoztak a közös egyetemen. A tanárképzést a kémia–fizika kettős szak biztosította, ahol a magyar tanárok tanítottak.

Magyar tagozat nem létezett, a közös felvételin bejutott, kémia–fizika szakra felvételizett magyar diákok tanulhattak magyarul. Tekintettel arra, hogy a magyarul tanuló diákok száma egyre csökkent, a tanárok létszámát is csökkentették, így az 1989-es változásokig nem vettek fel magyar tanárokat. Ezáltal a változásokig a tanári karban egy teljes generáció hiányzott.

A változás 1993-ban kezdődött, ez volt az az év, amikor a Kémia és Vegyészmérnöki Kar először kapott a felvételin elkülönített magyar beiskolázási helyeket, ami biztosította a magyar tagozat kialakulását. Ekkor nyílt lehetőség arra, hogy meginduljon a magyar tagozaton a kémia és kémia–fizika szakokon történő oktatás. Ettől kezdve nyílt lehetőség a fiatal magyar tanárok alkalmazására, és lassan kialakult egy erős magyar tagozat, minőségi magyar oktatással. A bolognai rendszer bevezetése után sikerült a magyar mestéri képzéseket is akkreditáltatni, így a magyar tagozat alap- és mestéri szintű képzéseket is biztosított.

A magyar tagozat fejlődése szempontjából fontos lépést jelentett a magyar nyelvű mérnöki alapképzés akkreditálása (2005-ben), mely napjainkig is az egyedüli állami magyar nyelvű mérnöki képzés. A mérnöki alapképzés akkreditálását a mérnöki mesterképzés akkreditációja követte 2017-ben, A Bionanoanyagok Kémiája és Technológiája névvel.

2011-ben a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen a karok szerkezete átalakult, a tanszékeket intézetek váltották fel. Ekkor nyílt lehetőség a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet megalakulására, mely egy új fejlődési szakasz megvalósítását jelentette. Ekkor az eddig tanszékeken dolgozó magyar tanárok egy közös intézetbe tömörültek, saját intézeti vezetéssel és intézeti igazgatóval.

Nyugalmozott oktatóink:

BÓDIS JENŐ a BBTE Kémia és Vegyészmérnöki Karának Szerves Kémia Tanszékén oktatott. Tudományos kutatásait részben a BBTE-n, részben külföldön végezte (az MTA Izotópkutató Intézetében; a Twentei Egyetem; a Dél-Kaliforniai Egyetem; valamint a Nyugat-Ontariói Egyetem) a katalitikus szerves kémiai szintézisek és hordozós katalizátorok előállítása területén. (Kékedy-Nagy–Majdik 2002: 49)

DARVASI JENŐ a BBTE Analitikai Kémia Tanszékén majd oktatott, fizikus. Kutatási területe: analitikai műszer- és mérés módszer-fejlesztés az UV-VIS spektrofotometria, ICP, CCP atomemissziós spektrometria és a refraktometria területéről. 1997-ig kutatásait nagyjából a kolozsvári Analitikai Műszerkutató Intézetben (ICIA) végezte tudományos kutatóként (Kékedy-Nagy–Majdik 2002: 49).

Kelet-Európában elsőként fejlesztettek ki és építettek meg egy ICP és egy kisteljesítményű CCP atomemissziós spektrométert fémek és egyes nemfémek (P, S, Cl stb.) nyomokban történő gyors meghatározására.

FÓRIZS EDIT a BBTE Szervetlen Kémia Tanszékén oktatott 1990–2020 között. (Kékedy-Nagy–Majdik 2002: 49).

Fő kutatási területei a szervetlen kémia és a koordinációs kémia. Az általa újonnan előállított vegyületek szerkezetét FTIR-, ESR-, XRD-, IR-technikákkal határozta meg

KÉKEDY-NAGY LÁSZLÓ 1984-ben megszerezte a kémiai tudományok doktora fokozatot, témavezetője Candin Liteanu professzor volt.

Szakmai pályájának főbb állomásai a következők voltak: 1971–1978 között vegyészként dolgozott az Analitikai Kémiai Kutató Központban, 1978–1990 között tanársegéd a BBTE Analitikai Kémiai Tanszékén, 1990–2000 között ugyanott adjunktus, majd 2000–2013 között, egészen nyugdíjazásáig docens.

Kutatási területei az atom-spektroszkópia, a természetes vizek analízise atom-spektroszkópiás eljárásokkal, valamint a metán-levegő láng analitikai alkalmazásai.

MAJDIK KORNÉLIA 1976–1978 között a nagyváradi Sinteza Gyógyszer- és Festékgár, majd 1978–1998 között a kolozsvári Terapia Gyógyszergyár alkalmazottja. Doktori munkáját dr. Maria Ionescu egyetemi tanár vezetésével végezte, 1989-ben védte meg dolgozatát.

1996-tól az Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT) Kémia szakosztályának elnöke, a magyar nyelvű Nemzetközi Vegyészkonferencia elnöke és fő szervezője. 1998-tól a BBTE Kémia és Vegyészmérnöki Kar adjunktusa, majd 2007-től docens volt. 2004–2010 és 2012–2014 között a Kémia és Vegyészmérnöki Kar magyar tagozatának dékánhelyettese volt. 2010–2012 között a kar dékánja

is volt. Nevéhez fűződik a romániai állami magyar nyelvű műszaki egyetemi képzés elindítása.

Számos közlemény és nyolc ipari szabadalom szerzője. Fontosabb kutatási területei: szerves vegyületek szintézise, biokatalízis, biopolimérek, fitoextrakció, bioszorpció és bioremediáció.

Aktív oktatóink:

BARABÁS RÉKA 2000-ben szerezte meg doktori címét a Veszprémi Műszaki Egyetemen. 1997-ben a Nagaoka Műszaki Egyetem (Japán) ösztöndíjasa volt, majd 1997–2005 között a németországi Freibergi Egyetem posztdoktorandusza. 2005-től a BBTE Kémia és Vegyészmérnöki Karának kutatója, 2006 januárjától adjunktusa, majd 2016-tól docensi kinevezést kapott. 2014-től a Kémia és Vegyészmérnöki Kar dékánhelyettese.

Kutatási területei a bio-nanoanyagok szintézise és jellemzése, IOT-alapú anyagszintézis, gyógyszerhordozó anyagok előállítása és vizsgálata, a kristályosítás matematikai modellezése stb. Számos tudományos közlemény és 6 szabadalom szerzője.

BRÉM BALÁZS 2017 tavaszától a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyészmérnöki Karának tanársegédje, tudományterülete, a szervetlen kémia, illetve a szerves technológia. 2021-től adjunktus, több tudományos cikk és egy könyv társszerzője.

DEÁK NOÉMI doktori képzését a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyészmérnöki Kara és a toulouse-i Paul Sabatier University keretén belüli kutatócsoportok tagjaként végezte 2017-ben. 2018–2021 között kutatóként dolgozott több európai egyetemen. 2021-től a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet adjunktusa. Érdeklődési területei a szervetlen és koordinatív kémia.

GÁL EMESE doktori munkáját L. Silaghi-Dumitrescu professzor vezetésével 2010 szeptemberében, a szerves kémia nitrogént tartalmazó heterociklusok témakörében védte meg. 2013-tól a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet tanársegédje, 2017-től adjunktus, majd 2021-től docens. Több tucat tudományos publikáció és egy könyv társszerzője.

KATONA GABRIEL doktori munkáját 2001-től a kémiai tudományok doktora. 2002–2014 között a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyészmérnöki Karán adjunktusa, majd 2014-től docense. 2011-től 2014-ig a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet igazgatója.

Fő kutatási területei a szén nanoszerkezetek előállítása és funkcionálizálása, a gráfelmélet alkalmazása a szerves kémiában, kvantitatív szerkezet-hatás (tulajdonság) összefüggések (QSPR, QSAR) tanulmányozása, illetve TEM mikroszkópia felhasználása szerkezet felderítésben.

KUN ATTILA-ZSOLT 2004-ben doktorált Ioan Silaghi-Dumitrescu professzor vezetése alatt. 1992–1997 között a kolozsvári Raluca Ripan Kémiai Kutatóintézetben dolgozott Hantz András kutatócsoportjában. 1997-től a Szervetlen Kémia Tanszék tanársegédje, majd 2011-től adjunktus. Érdeklődési területei az általános, szervetlen, elméleti és radiokémia, illetve a molekulamodellezés.

LOVÁSZ TAMÁS 2002-től a Kémia és Vegyészmérnöki Karának Szerves Kémia Tanszékén tanársegéd. Doktori tézisért a szerves kémia területén 2008-ban védte meg szerves kémia témakörében. 2013-tól adjunktusként oktat és kutat a szerves kémia, fémorganikus kémia, bioszervetlen kémia és retroszintetikus analízis témakörében.

MUNTEAN NORBERT THOMAS Doktori tanulmányait Ioan Bâldea vezetésével végezte. A Budapesti Műszaki Egyetemen Noszticzius Zoltán kutatócsoportjában dolgozott.

2016-tól a Babeş–Bolyai Tudományegyetem Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet adjunktusa. Kutatási témái: antioxidáns hatás mérése a BR-reakció segítségével.

NAGY KATALIN 2011-ben doktorált elméleti kémiából. 2021-től a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet vegyész. Több tudományos cikk és könyvfejezet szerzője vagy társszerzője.

NAGY LEVENTE CSABA 2009-től a kémiai tudományok doktora. Számos közleménye, és két, a Springer kiadó által publikált könyv társszerzője. Elnyerte a Kolozsvári Akadémiai Bizottság a Fiatal Kutatói Díját. 2014-től egyetemi adjunktusként.

PAIZS CSABA 2015-től egyetemi tanár, jelenleg az egyetem Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézetének igazgatója, az Enzimológia és Alkalmazott Biokatalízis Kutatóközpont vezetője. 2022-től a Magyar Tudományos Akadémia külső tagja. Munkásságát 2007-ben a Magyar Tudományos Akadémia Oláh György-díjjal, majd 2022-ben Arany János Kiemelkedő Tudományos Teljesítmény díjjal jutalmazta.

RÁCZ CSABA PÁL 1990-től a Babeş–Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyészmérnöki Karának Fizikai Kémia Tanszék tanársegédje. 2011-ben védte meg doktori tézisért a szupramolekuláris kémia témakörében. 2015-től adjunktusként oktat kvantumkémiai, valamint felületek és kolloidok, illetve makromolekulák fizikai kémiáját. Több tudományos cikk és négy könyv társszerzője.

SÓGOR CSILLA-ZSUZSA 2006-ban védte meg doktori munkáját. 1998-ban gyakornokként került a BBTE Kémia és Vegyészmérnöki Karára, 2000-től tanársegéd, majd 2017-től adjunktusként fő oktatási területe a kémiatanítás módszertana, a pedagógiai gyakorlatok vezetése.

SZABÓ GABRIELLA STEFÁNIA doktori dolgozatát 2002-ben védte meg, kutatómunkáját Zsákó János professzor irányította Egyetemi oktatói tevékenységét a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen 1998-ban kezdte el tanársegédként, a Kémia Kar Fizikai Kémia Tanszékén. 2004-től adjunktus.

Kutatási tevékenységét a kinetikai és elektrokémiai vizsgálatok majd az oszcilláló rendszerek tanulmányozásában folytatta.

2014–2020 között a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet igazgatója volt.

SZÓKE ÁRPÁD-FERENC 2020 óta tanársegédként dolgozik, fizikai kémiai tantárgyakat oktat. Kiváló tudományos munkásságáért 2020-ban a Kolozsvári Akadémiai Bizottság Fiatal Kutatói Díját vehette át.

TÓTÓ RÓBERT doktori dolgozatát 2003-ban védte. 2004–2016 között kutatóként és vegyészként dolgozott több helyen. 2016-tól kutató vegyész a Kémia és Vegyészmérnöki Karon, 2020-tól egyetemi adjunktus. Kutatási területe a folyadékromatográfia-tömegspektrometria, valamint mikrofluidikai eszközök kifejlesztése és alkalmazása.

VARGA ANDREA 2016-tól a kémiai tudományok doktora. Eleinte az Enzimológia és Alkalmazott Biokatalízis Kutatóközpont kutatója. Didaktikai munkáját a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet tagjaként 2020 szeptemberében kezdte tanársegédként. Jelenleg adjunktus.

ifj. VÁRHELYI CSABA 1999-től a BBTE tanársegédje, 2000-től a kémiai tudományok doktora. 2008-tól adjunktus, szerves kémiai technológiákat oktat. Több hazai és külföldi szaktanulmány társszerzője, egy találmányi szabadalom társszerzője.

A jelen közlemény a kolozsvári magyar nyelvű felsőoktatás 150. évét megelevenítő jubileumi könyvben megjelent, a kolozsvári vegytanoktatást bemutató fejezet módosított és bővített változata.¹⁴

Hivatkozások

1. Vargha J., Várhelyi C.; A magyar kémiai oktatás és tudományos élet fejlődése Erdélyben az önálló Bolyai Egyetem megszűntetéséig (1959); *FIRKA* 7/6: 230–234, **1997**.
2. Veress E.; A kémiatudományok kezdetei Erdélyben. In: Egyed et al. (szerk.): Az erdélyi magyar tudomány történetéből. EME, Kolozsvár, 113–122, **2006**. <https://doi.org/10.36337/2006-01.10>
3. Szmodits L.; – Dobson Sz.; A magyar zsidóság és a gyógyszerészet 1945-ig. Magyar Gyógyszerésztörténeti Társaság, Budapest, **2014**
4. Szmodits L.; Dr. Fleischer Antal (1845–1877). *Gyógyszerészet* 46: 618–619, **2002**

5. Gaal Gy.; Egyetem a Farkas utcában. A kolozsvári Ferenc József Tudományegyetem előzményei, korszakai és vonzatai. Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, **2001**
6. Móra L.; Fabinyi Rudolf élete és kora (1849–1920). Technika Alapítvány, Budapest, **1999**
7. Móra L.; Fabinyi Rudolf (1849–1920) szellemi hagyatéka. FIRKA 9/4: 136–139, **2000**
8. Máthé E.; Megemlékezés Imre Lajosról születésének 110-éves évfordulója alkalmából. FIRKA 19/6: 229–30, **2009**
9. RMIL Romániai Magyar Irodalmi Lexikon. Világhálón: <https://kriterion.ro/lexikon/lexikon/> (2022. 09. 14.), **2010**
10. Uray Z.; Veress Erzsébet laudációja tiszteleti taggá választása alkalmából. EME, Kolozsvár, **2013**
11. Makkay F.; Makkay K.; Kékedy László élete és munkássága. Magyar Kémiai Folyóirat 114/4: 183–187, **2008**
12. EMT Sz.n.: Megemlékezés Kékedy László egyetemi tanárról. Világhálón: <https://emt.ro/oldal/megemlekezes-kekedy-laszlo-egyetemi-tanarrol> (2022. 09. 14.), **2004**
13. Várhelyi M.; Várhelyi Cs.; Zsakó János professzor élete és munkássága (1926–2001). Acta Scientiarum Transylvanica Chimica 19–20/3: 78–88, **2012**
14. Szenkovits F.; Soós A.; *Szemelvények a 150 éve alapított kolozsvári egyetem Matematikai és Természettudományi Karának történetéből*, Kolozsvári Egyetemi Kiadó, **2022**.

The High Education in the Hungarian Line at the University of Babes-Bolyai in Kolozsvár in the Past and at the Present

Chemical research at Babeş-Bolyai University has a strong tradition going back 150 years, the scientific work of many renowned chemists is linked to the research laboratories of the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering. Our writing tries to illustrate both the past and the present, presenting our famous and internationally recognized chemists who contributed to the development of chemistry, as well as to the education of posterity.

Our study covers three major periods (without claiming to be complete): it describes the biographies and work of chemists at Ferenc József University between 1872–1945, then at Bolya University between 1945–1959, and finally at Babeş-Bolyai University between 1959 and from the present day.

A szerves kémia oktatása és kutatási témák a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Kémia Karán

GÁL Emese*, LOVÁSZ Tamás

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet,
Arany János utca 11, 400028, Kolozsvár, Románia*

1. A szerves kémia oktatás és kutatás múltja és jelene^{1,2,3}

A szerves kémia kutatása Fabinyi Rudolf professzor nevéhez köthető, az ő irányításával épülnek fel a Mikó-kertben a kémiai laboratóriumok német, svájci és olasz minták alapján. Aromás aldehidek kondenzációs reakcióival foglalkozott. Ma is őrzi nevét a „Fabinyi reakció”. Szerves kémia kutatása kezdetben főleg orvosi és gyógyszerészeti laboratóriumokban történt. A két világháború közötti időszak szerves kémiai kutatásaira jellemző volt új szintetikus termékek előállítása, 1920-ban jelent meg Kolozsváron a „Fenoléterekből és aldehidekből előállított új trifenil metán vegyületekről” címen íjf. Toldalagi László tanulmánya. Ugyanebben az időben Kiss Árpád munkatársaival tanulmányozta a természetes gyógyhatású anyagok izolálását, így nyerték ki a folikulint és az inzulint.

A szerves kémia művelése nagyobb lendületet Vargha László nemzetközileg elismert tudós és pedagógus irányításával kapott, aki 1940-től a Kolozsvári Ferenc József Tudományegyetem szerves kémia tanára volt. 1945–1959 között a Bolyai Tudományegyetemen tanított, a szerves kémia tanszék vezetőjeként, valamint szerződéses professzorként, ahol megszervezte, megalapozta a színvonalas szerves kémia oktatást és kutatást. Munkatársai és tanítványai közül Bite Pál, Báthory József, Ramonţeanu Jenő és Puskás Tibor a furán származékok kémiáját tanulmányozták. Kovács Endrével a szintetikus ösztrogén hormonok előállítására dolgoztak ki eljárást. Jelentős eredményeket értek el a monoszacharidok kémiájában és a C-vitamin szerkezet-kutatásában. Ugyanakkor fenol-ketoxidok témában is fontos eredményeket publikáltak, Reményi Mariann és Gönczi Ferenc együttműködésével.

Az 1960-as években Balogh Antalnak, munkatársainak, valamint tanítványainak munkája jelentős eredményekhez vezetett a gyógyszerkémia területén. Bindác Lajos és Szotyori László halogénéterekkel, valamint heterogén katalízissel foglalkozott. Benkő András tiazolszármazékok szintézisét tanulmányozta, tanársegédként kezdte el munkásságát a Bolyai Tudományegyetemen, ahol szerves kémiát oktatott. Szerves kémiai kutatásai eredményeként számos, rangos szaklapban publikált cikk, valamint egy gyógyszer-szabadalom is született. 1988-as nyugdíjba vonulásával előadásait Câmpian Jenő vette át. Külföldön is elismerést

váltott ki Vargha Jenő, akinek Balogh Antal professzorral és Papp Ilona tanársegéddel együtt végzett kutatómunkája új aminosavszármazékok és dipeptidok szintézisére irányult. Számos gyógyszerkémiai elérését eredményt kollegáival és tanítványaival hazai és külföldi szakfolyóiratokban közölte. A Bolyai Tudományegyetem tanársegédjeként a hallgatók tudományos körét vezette. 1952–1953 között előadótanárként a Kémia Kar dékánja volt. Kutatómunkája mellett didaktikai tevékenysége is jelentős volt, többek között ő tartotta kémia-fizika szakon az alap Szerves Kémia, illetve a klasszikus Biokémia tantárgyakat. Több magyar és román nyelvű egyetemi jegyzet szerzője és társszerzője volt. Évtizedeken át a *Studia Universitatis* folyóirat kémiai füzetait, 1990-es elindításától a FIRKA, majd 1993-tól az Erdélyi Múzeum-Egyesület Természettudományi és Matematikai Szakosztályának közleményeit, a Múzeumi Füzeteket szerkesztette nagy igényességgel.

Heterociklikus vegyületek, trifenilmetán-alapú színezékek és pirazolgyűrűs azofestékek előállításával, valamint a kolinszármazékok biológiai tanulmányozásával foglalkozott Makkay Klára, aki tanársegédként kezdte (1960-1964), majd adjunktusként dolgozott a Szerves Kémiai Tanszéken. Kutatási tevékenysége mellett szerepet vállalt a kémia tanár-képzésbe is, a kémia tanításának módszertana (1976–1988) volt hosszabb ideig az egyik általa oktatott tantárgy. Részt vett a Kémiai kislexikon (1980) szerkesztésében is, valamint a Szerves kémia a pedagógusképzéshez (Chimie organică pentru perfecţionarea profesorilor 1983) című munka iparban alkalmazható szerves fotokémiai reakciókról szóló fejezetének szerzője volt.

Almási Miklós professzor további munkatársaival (Kacsó Ferenc, Muresan Judit, Máthé János, Zsakó János, Szabó Lajos, Virágh Károly, Finta Zoltán, Zador Lucia, Cosoveanu Veronica) a kémia kar Nagynyomású Katalitikus Laboratóriumában (Háromlépcsős Hoffer kompresszor, Katalizátorvizsgáló Ikerreaktor rendszer, gázkromatográf) jelentős elméleti és gyakorlati fontosságú kutatómunkát végeztek. A kutatócsoport 1978-1990 között több nemzeti jelentőségű alkalmazott kutatási eredményt közölt, amelyek forradalmi, jellemzően környezetkímélő ipari technológiai folyamatok kidolgozását tették lehetővé, mint pl.: ecetsav gyártása metanol karbonilezésével, propánsav gyártási

* Tel.: +40 264 593833 / 5698, e-mail: emese.gal@ubbcluj.ro

technológiája etén hidro-karboxilezésével. Almási Miklós professzor 1985-ben bekövetkezett nyugdíjazásáig irányította a kutatócsoportot. Legkedveltebb előadása a Szerves Reakciók Mechanizmusa volt, a mérnöki szakon a Szerves Kémia – Összetett funkciós csoportok részét tanította.

Kacsó Ferenc a kutatás és oktatás mellett (főleg Szerves Kémia Egyszerű funkciós csoportok részét tanította) 1990-től 2002-ig a Kémia és Vegyészmérnöki Kar adminisztrációs munkájában is rész vállalt, a magyar tagozatért felelős dékánhelyettesi tisztséget is ellátta. A tanítási aktivitásban bekapcsolódott Bódis Jenő adjunktusként 1990 októberétől, 2003-ban docensi, majd 2008-tól egyetemi tanári minőségben dolgozott nyugdíjazásáig (2018 ősze). Kutatási tevékenysége szorosan kötődik a fenntartható fejlődést szolgáló környezetkímélő, zöld és ideális katalitikus szintézisek kidolgozásához (alkoholok karbonilezési, hidro- aminálási és polimerizálási, karbonilvegyületek redukzív aminálási és széndioxid aktiválási reakciók)^{4,5}.

A BBTE Magyar Tagozat alakulása után (1993) a kémia képzés mellett 2005-ben elindították az első magyar mérnöki képzést. Ebben az időszakban a szerves tanszék magyar oktatóinak száma gyarapodott, úgy szerves mérnök, mint vegyész tanárok alkalmazásával.

Ifj. Várhelyi Csaba 1999 szeptemberében lett alkalmazva a Szerves Kémia Tanszéken, mint egyetemi adjunktus. Kutatási témái közé tartozik az azometin-származékok (oximok, szemi- és tioszemikarbazonok, Schiff-bázisok) szintézise, átmeneti fémekkel képzett komplexeik előállítása, valamint ezek fizikai-kémiai vizsgálata^{6,7}.

A Szerves Kémia Tanszék adjunktusaként 2002-ben alkalmazták Katona Gabrielt, aki bekapcsolódott úgy az alap-, mint a mesterképzésen oktatott szerves tantárgyak oktatásába. 2015 márciusában egyetemi docensi kinevezést kapott. Kutatási területe szerteágazó, magába foglalja a szerves vegyületek szerkezete és tulajdonságai közötti összefüggések vizsgálatát (QSAR), molekuláris topológia felhasználásával, továbbá a biokémia területén a mikrofluidika alkalmazását tanulmányozza biokatalizátorok⁸ (enzim immobilizálása) vizsgálatára. Egy másik érdeklődési terület a fullerének és szén nano szálak szerkezetének tanulmányozása elméleti kémia, valamint modern szerkezetvizsgálati módszerek (TEM, SEM) alkalmazásával⁹. Az ugyanebben a témakörben kutató László Melindát 2018-ban alkalmazták a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézetben, mint egyetemi tanársegéd. Kutatási tevékenysége a szén nanostruktúrák szintézise és funkcionálizálása (szén nanocsövek, fullerének, dendrimerek); enzimek immobilizálása és aktivitásuk vizsgálata, polimer nanoszál mátrixok előállítása elektrosztatikus szálképzéses módszerrel¹⁰.

A szerves kémia oktatásba 2002-ben kapcsolódott be Lovász Tamás tanársegédként. 2013 októberétől, mint egyetemi adjunktus, tart előadásokat. Kutató tevékenységét I. A. Silberg kutatócsoportjában kezdte, heterociklusos vegyü-

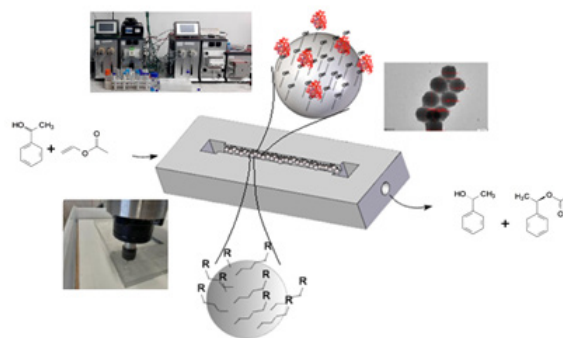
tek szintézise és alkalmazásai: pirazolok, pirazolinok, fenotiazin származékok területén. Ugyanebben a csoportban kezdte kutatómunkáját Gál Emese, akit 2013-ban alkalmaztak a Szerves Kémia Tanszéken, mint egyetemi tanársegédet. 2018-ban egyetemi adjunktussá nevezték ki, majd 2021-től egyetemi docensként vesz részt az oktatásban.

2. Fő kutatási területek

A kutatás tanszéki hovatartozástól független kutatócsoportokban valósul meg. Több kutatócsoport tevékenykedik a szerves kémia területén, a fő kutatási irányzatok közé tartozik az enzim immobilizálás, mikrofluidika alkalmazása biokatalizátorok vizsgálatában, polimer nanoszál mátrixok előállítása. Egy másik nagy kutatási irányzat a szerves szintézisek terén a heterociklusok kémiája, amely a preparatív szerves kémiai szintéziseken túlmenően kibővült az előállított vegyületek szerkezetfelfedezésével, valamint ezek fotofizikai és elektrokémiai tulajdonságainak a tanulmányozásával is. Meg kell említeni az előállított szerves vegyületek biológiai aktivitásának tanulmányozását is, amely erre szakosodott kutatócsoportok végeznek. Nem utolsósorban a kutatások egy része külföldi (Magyarország, Németország, Franciaország stb.) egyetemeken működő kutatócsoportokkal együttműködésben valósul meg.

2.1. Mikrofluidika

Mint már a fentiekben is említettük, az egyik fontos kutatási téma olyan mikrochipek tervezése, gyártása és felhasználása, melyek alkalmasak folytonos áramlásos mikrofluidikás rendszerben kivitelezett katalitikus/biokatalitikus folyamatokban. Az elkészített mikrochipek alapanyagaként különböző polimerek szolgálnak (pl. PMMA, teflon, fém, polikarbonát). Elkészítésük az ún. CNC technikával, azaz lézeres gravírozással történik, illetve 3D nyomtatással. Az így előállított mikrochipek járatai feltölthetők katalizátorral/biokatalizátorral. A natív formában lévő enzimet (pl. *Candida antarctica* B lipázt) különböző hordozóra (szén nanocsövek, imobead T2-150, szol-gél, magnetit) rögzítik az újrafelhasználhatóság érdekében, majd vizsgálják a katalizátor aktivitását, valamint szelektivitását több katalitikus cikluson keresztül (1. Ábra). A kapott termékek azonosítását nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás, valamint gázkromatográfiás mérésekkel ellenőrzik.



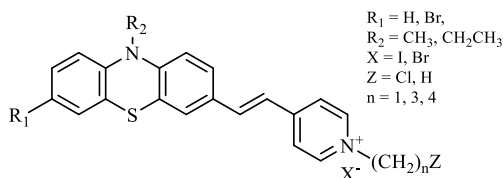
1. Ábra. Folytonos áramú mikrofluidikai rendszerek

2.2. Azometin-származékok

Az azometin-származékok (oximok, szemi- és tioszemi-karbazonok, Schiff-bázisok) szintézisének valamint, átmenetifémekkel képzett komplexeinek fizikai-kémiai vizsgálatával (IR, NMR, MS, UV-VIS, ESR, Mössbauer, XRD, hőbontás, elektronmikroszkópos vizsgálatok, stb.) és biológiai hatásainak tanulmányozásával (antibakteriális-, rákellenes hatás) foglalkozik ifj.Várhelyi Csaba.

2.3 Heterociklusok kémiája

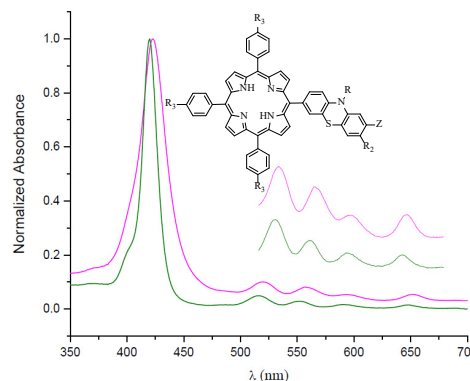
A fenotiazinok vizsgálatát, az I. A. Silberg és L. Silaghi-Dumitrescu által vezetett kutatócsoport egyik fő kutatási területét Lovász T. és Gál E. tovább bővítették, makro-heterociklusok és ezek fémkomplexeinek szintézisét valósítva meg, és fotofizikai tulajdonságaikat vizsgálva. A porfirinek kutatását kiegészítették, új, biológiai aktivitással rendelkező vegyületek szintézisével. A kiterjedt konjugációval rendelkező fenotiazin származékok tanulmányozása lehetővé tette új sejtfestésre alkalmas színezékek szintézisét, ezek biológiai rendszereken történő kipróbálását. A körültekintő molekulatervelés lehetővé tette az adott hullámhossztartományban fényt abszorbeáló vagy emittáló rendszerek kialakítását. A megfelelő funkciós csoportok kiválasztásával sikerült az új fenotiazinil-vinil piridinium sók (2. Ábra) optikai tulajdonságait javítani, batokrom (NIR tartomány) eltolodást eredményezve¹¹.



2. Ábra. Fenotiazinil-vinil piridínium sók

A fenotiazin származékok ismert farmakológiai tulajdonságait és a porfirinvázis vegyületek élő szervezetekben betöltött fontos szerepét ötvözve a kutatócsoport új fenotiazinil porfirinek előállítását célozta meg. Több tudományos publikáció is született ezen a területen, amelyek részben a citotoxikus hatásukra térnek ki, mint fény érzékenyítő vegyületek a fotodinámiás terápiában (PDT). A fénybesugárzás hatására bizonyítható ezen vegyületek képessége szinglett oxigén (ROS) generálásra, amely elengedhetetlen tulajdonsága a PDT-ben használt gyógyszereknek¹².

A másik vizsgált paraméter a nemlineáris optikai tulajdonság (egy foton és két foton abszorpció), ennek érdekében olyan kiterjedt konjugációval rendelkező, nem szimmetrikusan (AB_3) (3. Ábra) és szimmetrikusan (A_2B_2) szubsztituált porfirinek szintézisét valósítottak meg, amelyek közvetlenül vagy közvetetten kapcsolt fenotiazin egységeket tartalmaznak¹³. A kísérleti eredmények értelmezéséhez molekulamodellézést (TD-DFT) is felhasználtak.



3. Ábra. AB_3 szubsztituált fenotiazinil porfirin UV-Vis spektruma (DCM, kb. 10^{-5} M)

Hivatkozások

- Vargha Jenő és Várhelyi Csaba, A magyar kémiai oktatás és tudományos élet fejlődése Erdélyben az önálló Bolyai Egyetem megszűntetéséig (1959), FIRKA, **1997-98/6**, 230-234
- Szemelvények a 150 éve alapított kolozsvári egyetem Matematikai és Természettudományi Karának történetéből, Presa Universitara Clujeana, **2022**, 175-206, ISBN 978-606-37-1519-8
- Kriterion Könyvkiadó, Lexikon, <https://kriterion.ro/lexikon/lexikon/>
- Szilágyi B., Bodis J., *Org. Process Res. Dev.*, **2018**, 22(12), 1745–1752, <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00198>
- Silaghi-Dumitrescu R., Uță M.-M., Kállay A., Bodis J., *J. Mol. Struct.:THEOCHEM*, **2010**, 942, 15-18, <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.11.025>
- Várhelyi, Cs., Szőke, A., Sziráki, L., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2023**, <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09095-w>
- Várhelyi Cs. Jr, Kovács A., Nemcsok D., Németh Z., Kuzmann E., Vértes A., Vékey K., Várhelyi Cs., Pokol Gy., *J. Coord. Chem.*, **2007**, 60(4), 379-392, <https://doi.org/10.1080/00958970600783969>
- Bartha-Vári J. H., Bencze L. C., Bell E., Poppe L., Katona G., Irimie F.-D., Paizs Cs., Toşa M. I., *Period. Polytech. Chem. Eng.*, **2017**, 61(1), 59–66, <https://doi.org/10.3311/PPch.10417>
- Czikó M., Bogya E. S., Paizs Cs., Katona G., Konya Z., Kukovecz Á., Barabás R., *Mater. Chem. Phys.*, **2016**, 180, 314-325, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.012>
- Lungu C.N., Füstös M. E., Grudziński I. P., Olteanu G., Putz M. V., *Symmetry*, **2020**, 12, 641, <https://doi.org/10.3390/sym12040641>
- Stoian B., Rugina D., Focsan M., Craciun A.-M., Nistor M., Lovasz T., Turza A., Porumb I.-D., Gál E., Cristea C., Silaghi-Dumitrescu L., Astilean S., Gaina L. I., *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 22(6), 2985, <https://doi.org/10.3390/ijms22062985>
- Gal E., Brem B., Pereteanu I., Gaina L., Lovasz T., Perdeschrepler M., Silaghi-Dumitrescu L., Cristea C., *Dyes and Pigments*, **2013**, 99, 144-153, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.04.034>
- Brem B., Gal E., Gaina L., Cristea C., Gabudean A. M., Astilean S., Silaghi-Dumitrescu L., *Dyes and Pigments*, **2015**, 123, 386-395, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.021>

Organic chemistry education and research topics at the Faculty of Chemistry of Babeş-Bolyai University

Organic chemistry research is associated with the name of Professor Rudolf Fabinyi, whose main field of research was organic chemistry. Under his direction, the chemical laboratories in the Mikó garden were built based on German, Swiss and Italian models. Under the direction of László Vargha, an internationally renowned scientist and professor, organic chemistry gained recognition. As the head of the organic chemistry department, he organized and laid the foundation for high-quality organic chemistry education and research. In the 1960's, the work of Antal Balogh and his colleagues led to significant results in the field of medicinal chemistry. Professor Miklós Almási and his colleagues carried out significant theoretical and practical research work in the High-Pressure Catalytic Laboratory of the Faculty of Chemistry. Following the establishment of the BBTE Hungarian Line (1993), in 2005, in addition to the Chemistry BSc program, the Chemical Engineering BSc program was established. During

this time, the organic department recruited more lecturers, including engineers and chemistry teachers.

In the field of organic chemistry, several research groups are active; the main research trends include enzyme immobilisation, the use of microfluidics in the study of biocatalysts, and the production of polymer nanofiber matrices. Another major research trend in the field of organic synthesis is heterocyclic chemistry, which has expanded beyond preparative organic chemistry research to include the identification of the structure of the synthesised compounds as well as the study of their photophysical and electrochemical properties.

It should be noted that high-impact research outcomes were obtained through collaboration with various research groups at foreign universities (Hungary, Germany, France, and so on).

A magyar nyelvű fizikai-kémia oktatás múltja és jelene a Babeş-Bolyai Tudományegyetemen

SZABÓ Gabriella*, RÁCZ Csaba

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet,
Arany János utca 11, 400028, Kolozsvár, Románia*

1. Bevezetés

A Babeş-Bolyai Tudományegyetem (BBTE) Kémia és Vegyészmérnöki Karán jelenleg történő fizikai-kémia oktatás és kutatásának megértése érdekében vessünk egy pillantást a múltra, az eredetekre. Kolozsváron Fabinyi Rudolf professzor 150 éve, 1872-ben alapította meg a Ferencz József Tudományegyetemen működő Vegytani Intézetet. Noha a magyar nyelvű oktatás 1919-től nehézségbe ütközött, 1945-től a Bolyai Tudományegyetem folytatódott¹. Egyike a Bolyai Egyetem Természettudományi Karán működő kémiai tanszéknek az Általános és Fizikai Kémia volt, Imre Lajos professzor irányításával.

Az itt tevékenykedő oktatók az 1959-es Babeş Tudományegyetemmel való egyesülés után részben átkerültek az újonnan megalakult BBTE Fizikai-kémia tanszékére. Az ezt követő négy évtizedben a tanárképzés okán folytatódott a magyar nyelven történő oktatás, de korántsem teljes körűen, mindenre kiterjedően. Az új, egyesített fizikai-kémia tanszéken az eredetileg Bolyai Egyetemen oktatók a vizsgált szakterületüknek megfelelően nagyobb kutatási csoportokhoz tagozódtak és az oktatási feladataik sem korlátozódtak a magyar hallgatóknak szóló előadások megtartására. Az egyesítést követő néhány évtizedben magyarul (is) oktattak Albu József, Finta Zoltán, Kertész-Mureşan Judit, Máthé János, Soó Attila és Zsakó János.

Az 1989-es forradalom változást hozott a felsőfokú oktatásban is. 1993-ban megalakult a BBTE Magyar Tagozata, ahol immár a felvétellel kezdve és a záróvizsgával, szakdolgozatok megvédésével befejezve mindent anyanyelven tanulhatnak az erdélyi magyar hallgatók. Ennek köszönhetően kibővült az oktatói csapat is, ekkor csatlakozott Bolla Csaba, Löwy Dániel, Rác Csaba majd Szabó Gabriella. Ebben a periódusban mindössze a hallgatók tevékenységei különültek el kari szinten, az oktatók továbbra is az egyesített tanszékhez tartoztak.

2012-ben a tanügyi törvény lehetővé tette a karokon az új struktúrák létrejöttét és ekkor alakult meg a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet, amely a Magyar Tagozathoz tartozó oktatókat tömöríti. Noha az elsődleges cél a magyar nyelven történő színvonalas oktatás, a kezdetektől napjainkig hangsúlyos a nívós tudományos kutatás is. Ez tanszéki

hovatartozástól független kutatócsoportokban valósul meg, ahol a kapcsolódási elv egy-egy szakterület művelése, fejlesztése, gyakorlatba való áthelyezése. Az oktatókról általánosságban elmondható, hogy a tudás megszerzését és átadását szolgálva minden korban felvállalták az új szakterületek megismerését. Így kerülhetett sor az új tantárgyak tanrendbe való beépítésére is.

2. Fő kutatási területek

Az 1959-es egyesítést követően a fizikai-kémia fő kutatási irányzatai az elektrokémia, kolloid kémia, reakciókinetika, valamint a polimerek területéhez kapcsolódtak. A továbbiakban összefoglaljuk a főbb kutatási irányok szerint csoportosítva, a teljesség igénye nélkül, az említett területeken elért fontosabb eredményeket, mindössze kiemelve a fontosabb mérföldköveket. Ha valamely tevékenységről elmondható, hogy fontos a hagyomány és tapasztalat, akkor a kutatás és oktatás ide tartozik. Új tudás megszerzéséhez fontos a stabil alapok léte és azok átörökítése, ezért a szerzők ezúton is tisztelettel emlékeznek volt oktatóik munkásságára.

2.1. Polimerek fizikai-kémiája

Mint már a fentiekben is említettük, a mindenkori kutatás igyekezett lépést tartani a világviszonylatban fókuszban levő területekkel. A múlt század közepén fordult meg a természetes/szintetikus anyagok felhasználásának aránya, indult be a szintetikus polimerek nagymértékű ipari gyártása. Értelemszerűen kialakult az igény is ezeknek a rendszereknek a megismerésére, jellemzésére, rendszerbe foglalására. Ily módon a fizikai-kémia tanszéken is aktuálissá vált a polimerek tanulmányozása, mely tevékenység Kertész-Mureşan Judit nevéhez fűződik.

Ez a kutatás olyan kolloid diszperz rendszerek tanulmányozásából fejlődött ki, melyek egyik fázisa poliakrilát latex volt. Kutatása középpontjában a különböző akrilátok emulziós polimerizációja, az elállított latexek tulajdonságai és alkalmazásai álltak. Ezek eredményeiből 38 tudományos közlemény született. Az ily módon felhalmozott tudását könyv formájában is megjelentette *Chimia macromolecularor* címmel², mely alapfogalmakat tartalmazó része a mai napig hasznosnak számít.

* Tel.: +40 742 930277; e-mail: gabriella.szabo@ubbcluj.ro

Ez volt Romániában az első megjelent szakkönyv ebben a témakörben. Ugyanakkor egy új tárgy tanrendbe állítását is megvalósította, a *Makromolekulák fizikai-kémiaja* címmel, majd ennek különböző fejezeteit választható tárgyként is tanította *Makromolekuláris oldatok fizikai kémiaja*, *Polimerek tanulmányozási módszerei*, *A polimerek feldolgozási módszerei*, *Specifikus polimertulajdonságok* névvel.

2.2. Anyagszerkezet, termodinamika és kolloidika

Az anyagok szerkezetét többen is kutatták. Noha Zsakó János nevéhez több szakterület művelése is fűződik, legtöbb könyve ebben a témakörben született, *Az atomok és molekulák világa*³, *Az elemek története*⁴, *Chimia-fizică. Structura atomilor și moleculelor*⁵, *Simetria și structura moleculelor*⁶ címmel. Több évtizeden keresztül és több nyelven, magyarul, románul és franciául (1969-72 között Algériában) anyagszerkezet és kvantumkémiai előadásokat tartott.

Nagy hagyománya volt a tanszéken a komplex vegyületek tanulmányozásának, melyek szerkezetének feltárását Máthé János spektroszkópiai vizsgálatokkal valósította meg. Több szakkönyve is megjelent a témában *Az anyag szerkezete. A modern kémiai fizika alapjai*⁷, *Molekulaspektroszkópia és kvantumkémiai számítások*⁸. Ezeknek a rendszereknek a jellemzéséhez elmaradhatatlan volt az egyensúlyi viszonyok tanulmányozása, valamint a termodinamikai jellemzők meghatározása.

A komplex-vegyületek termikus bomlásának tanulmányozása is Zsakó János nevéhez kapcsolódik. Kutatási tevékenységének eredményeképpen 279 tudományos közlemény született. Számos dolgozata jelent meg a különböző kobalt-amin és kobalt-dioximin komplexek termikus bomlásának kinetikai vizsgálatáról. A kobalt vegyes komplexek oxidációs és szubsztitúciós reakciók során keletkeznek.

Ezek szilárd halmazállapotban különböző termoanalitikai módszerekkel (TG, DTA, DTG) és tömegspektrometriai vizsgálatokkal könnyen tanulmányozhatók. E téren elért eredményei alapján választották a Journal of Thermal Analysis (Budapest) szerkesztőségi tagjává 1971-ben, majd a Román Tudományos Akadémia Termikus Analízis és Kalorimetria szakosztályának alelnökévé 1993-ban. Termodinamikai számításokat végzett a komplexekben kötött H-atomok protolitikus egyensúlyi állandóinak kiszámítására. A savassági állandók meghatározására új módszert dolgozott ki.

Bekapcsolódott továbbá az Emil Chifu és Maria Tomoaia-Cotișel határfelületi jelenségekkel foglalkozó kutatócsoportja munkájába annak érdekében, hogy a monomolekuláris filmek kompressziós izotermáinak pH-tól, való-függésből látszólagos határfelületi savassági állandókat határozzon meg.

Ugyancsak kvantumkémiai és szupramolekuláris rendszerek előállítására és jellemzésére irányult Rácz Csaba kuta-

tómunkája is, melyből több mint 30 tudományos közlemény született. Érdeklődése a biológiai aktivitással rendelkező molekulák (pl. kurkumin, ikarin, α -liponsav) tejsavó fehérjével, ciklodextrinnel való komplexálása a biohasznosulásuk⁹ növelése érdekében. Természetesen ezek szerkezeti¹⁰, termodinamikai¹¹, és egyéb fizikai-kémiai jellemzőinek¹² felderítése elengedhetetlen. 2015-től kvantumkémiai, felületek és kolloidok, illetve makromolekulák fizikai kémiaját oktatja.

2.3. Reakciókinetika

A fent említett komplexek teljeskörű jellemzése azok termikus bomlási reakcióinak kinetikai feltérképezését is magukba foglalta. Ehhez kapcsolódóan Zsakó János új számítási módszert vezetett be a látszólagos kinetikai paraméterek meghatározására, a „nomogram módszert”. Ezen komplexek hidrolízisének követése spektrofotometrián és elektrokémiai módszerekkel (potenciometrikus titrálás, polarográfia)¹³ történt.

Egyik másik kutatási irány az oszcilláló reakciók tanulmányozása jelentette, melyet Bolla Csaba kezdeményezett¹⁴⁻¹⁶ és melybe rendre bekapcsolódott Szabó Gabriella, valamint Muntean Norbert is. A vizsgált rendszer (a Briggs-Rauscher reakció) szerves részreakciói akkoriban még kevésbé tisztázottak voltak. Ezek felderítésére a Budapesti Műszaki Egyetemen Noszticzius Zoltán professzor vezette kutatócsoportjával való kollaboráció teremtett lehetőséget. A CO és CO₂ képződésének mértéke fényt derített a rendszerben jelen levő malonsav átalakulásaira¹⁷⁻¹⁹. A reakció mechanizmusában szereplő gyökök lehetőséget teremtenek antioxidánsok mennyiségének meghatározására. Ezt kiaknázva számos tea, kávé, gyümölcs és zöldség antioxidáns hatását lehetett feltérképezni²⁰⁻²². Ez ugyanakkor lehetőséget teremt egy, a reakciókinetikai meghatározásokon keresztüli analitikai módszer fejlesztésére.

2.4. Elektrokémia

Itt két fontosabb kutatási irány különböztethető meg. Az áramforrások vizsgálata Bolla Csaba nevéhez fűződik, és a lítium anódos galvánelemek tanulmányozásával kapcsolatos, melyek a környezetbarát tulajdonságuk és a kiemelt teljesítményük miatt kerültek a figyelem középpontjába. Sokat foglalkozott a szilárd elektrolitok nyújtotta lehetőségekkel is.

A másik terület a korrózióval kapcsolatos. Ebben az esetben a nagy kihívást a régi környezetszennyező bevonatok, idő és energiaigényes technológiák helyettesítése jelenti. A tulajdonképpeni kutatás egyrészt az új bevonatok kialakítására másrészt ezek elektrokémiai, nedvesíthetőségi, morfológiai és optikai jellemzésére irányult. A különböző festékek alkalmazása²³ mellett napjainkban előnyben részesítik azokat a megoldásokat, amelyek több szempontot is kielégítenek, például a barrier hatásuk mellett vízlepergetők, öntisztulók vagy akár öngyógyulók is.

Egy új trend ezeknek a rétegeknek szerves, szerves vagy biopolimerekből történő előállítás. Ilyen értelemben említést nyer a szilika rétegek kialakítása szol-gél módszerrel Zn^{2+} vagy galvanizált lágyacél hordozón²⁶. A fent említett új típusú bevonatok kialakítása a Budapesti Műszaki Egyetem Hórvölgyi Zoltán professzor által vezetett Kolloidkémiai kutatócsoporttal való kollaborációban történt. Az elektrokémiai módszerek alkalmazását Szabó Gabriella és Szőke Árpád a Liana Mureșan professzor által koordinált Elektrokémiai és nem-hagyományos anyagok kutatási központ keretében végezték. A módszer lényege, hogy alkil-szilikátokból hidrolízissel majd kondenzációs reakcióval kialakuló prekursor szolból mártásos (dip-coating) módszerrel vékony réteg alakítható ki valamely fém hordozón. Az így előállított védőbevonatok kondicionálása viszonylag alacsony hőmérsékleten, kis energiabefektetéssel történik. A módszerben rejlt további lehetőség a különböző tenzidekkel való templátképzés²⁷. Ezek micellákat képeznek a prekursor szolban és a kialakított rétegek kondicionálása után kialakuló üregek korrózió inhibitorok tárolására válnak alkalmassá. Ez egy első lépés lehet az öngyógyuló bevonatok megtervezésében. A korrózió inhibitorok prekursor szolba való bevitele lehetőséget nyújt ennek beépülésére a térhálósodás során a szilika rétegbe és ezáltal annak mechanikai tulajdonságai javítására^{28,29,30}. Ez a módja a korrózió inhibitorok védőrétegbe való bevitelének hasznosnak bizonyult a titándioxid esetében is. Ezek orvosi felhasználású Ti ötvözetekre rétegezve azok antikorróziós és antimikrobiális hatásukat egyaránt növelték³¹.

Tanulmányoztuk továbbá a kitozán alapú bevonatokat is, amelyek egyik előnye, hogy könnyedén előállítható, természetes forrású alapanyagból készülnek. Noha önmagában nem tartoznak a legjobb védőrétegek közé, különböző szerekkel kovalens³² vagy ionos úton^{33,34} térhálósíthatók, és ezáltal a tulajdonságaik lényegesen javíthatók. Ezek a rétegek alkalmasak ideiglenes bevonatok készítésére is³⁵.

Szabó Gabriella az elmúlt két évtizedben főként reakciókinetikát, elektrokémiát és termodinamikát oktatott. Az ehhez a tananyaghoz tartozó laborjegyzet és példatár mellett eddig 34 közleménye is megjelent.

Az utóbbi évtizedekben, minden nehézség és akadályoztatás ellenére sikerült megőrizni a magyar oktatás magas színvonalát és nemzetközileg is elismert kutatómunkát végezni, amelyért generációnk hálával tartozik elődjének.

Hivatkozások

1. Szenkovits, F., Soós, A. I., : Szemelvények a 150 éve alapított kolozsvári egyetem matematikai és természettudományi karának történetéről; Presa Universitara Clujeana: Cluj-Napoca, **2022**, ISBN 978-606-37-1519-8.
2. Mureșan, J.: Chimia macromoleculor; Editura Didactica si Pedagogica: București, **1967**.
3. Zsakó, J. V., Cs., : Az atomok és molekulák világa; Tudományos Könyvkiadó: Bukarest, **1959**.
4. Zsakó, J.: Az elemek története; Tudományos Könyvkiadó: Bukarest, **1964**.
5. Zsakó, J.: Chimie fizică, Structura atomilor și moleculelor; Editura Didactică și Pedagogică: București, **1973**.
6. Zsakó, J., Tomoaia-Cotișel, M.: Simetria și structura moleculelor; Presa Universitara Clujeană: Cluj-Napoca, **1998**.
7. Máthé, J.: Az anyag szerkezete; Műszaki Könyvkiadó: Budapest, **1979**.
8. Máthé, J.: Molekulaspektroszkópia és kvantumkémiai számítások; Tankönyvkiadó: Budapest, **1984**.
9. Szabó, R.; Rácz, C. P.; Dulf, F. V. J. Bioavailability improvement strategies for icariin and its derivatives: A review. *International Journal of Molecular Sciences* **2022**, 23, 7519, <https://doi.org/10.3390/ijms23147519>
10. Racz, C.-P.; Racz, L. Z.; Floare, C. G.; Tomoaia, G.; Horovitz, O.; Riga, S.; Kacso, I.; Borodi, G.; Sarkozi, M.; Mocanu, A. J. Curcumin and whey protein concentrate binding: Thermodynamic and structural approach. *Food Hydrocolloids* **2023**, 139, 108547, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108547>
11. Racz, L. Z.; Racz, C.-P.; Horovitz, O.; Tomoaia, G.; Mocanu, A.; Kacso, I.; Sarkozi, M.; Dan, M.; Porav, S.; Borodi, G. J. Complexation of curcumin using whey proteins to enhance aqueous solubility, stability and antioxidant property. *Stud. Univ. Babes-Bolyai Chem* **2022**, 67, 75-99, <https://doi.org/10.24193/subbchem.2022.3.06>
12. Racz, L. Z.; Racz, C. P.; Pop, L.-C.; Tomoaia, G.; Mocanu, A.; Barbu, I.; Sárközi, M.; Roman, I.; Avram, A.; Tomoaia-Cotisel, M. J. Strategies for improving bioavailability, bioactivity, and physical-chemical behavior of curcumin. *Molecules* **2022**, 27, 6854, <https://doi.org/10.3390/molecules27206854>
13. Zsakó, J.; Szabó, G. J. Polarographic study on the kinetics and mechanism of the hydrolysis of 1, 2, 3-cyclohexanetri- one 1, 3-dioxime. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **1999**, 43, 35-40.
14. Csepei, L.-I.; Bolla, C. J. Study on the inhibition of Briggs-Rauscher oscillating reaction. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia* **2009**.
15. Bolla, C.; Csepei, L.-I. J. Is starch only a visual indicator for iodine in the Briggs-Rauscher oscillating reaction? *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia* **2015**, 60.
16. Csepei, L.-I.; Bolla, C. J. The effect of salicylic acid on the Briggs-Rauscher oscillating reaction. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia* **2011**, 285.
17. Onel, L.; Bourceanu, G.; Wittmann, M.; Noszticzius, Z.; Szabó, G. J. T. I (+ 1) Transfer from Diiodomalonic Acid to Malonic Acid and a Complete Inhibition of the CO and CO₂ Evolution in the Briggs– Rauscher Reaction by Resorcinol. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 11649-11655, <https://doi.org/10.1021/jp8064163>
18. Szabó, G.; Csavdári, A.; Onel, L.; Bourceanu, G.; Noszticzius, Z.; Wittmann, M. J. Periodic CO and CO₂ evolution in the oscillatory Briggs-Rauscher reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 610-612, <https://DOI: 10.1021/jp067070y>
19. Lawson, T.; Fülöp, J. n.; Wittmann, M.; Noszticzius, Z.; Muntean, N.; Szabó, G.; Onel, L. J. Iodomalonic Acid as an Anti-Inhibitor in the Resorcinol Inhibited Briggs– Rauscher Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 14095-14098, <https://doi.org/10.1021/jp907364a>
20. Muntean, N.; Szabo, G. J. Commonly used raw fruit and vegetable juices overall antioxidant activity determination by means of Briggs-Rauscher reaction. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia* **2015**, 60.

21. Muntean, N.; Baldea, I.; Szabo, G.; Noszticzius, Z. J. Antioxidant capacity determination by the Briggs-Rauscher oscillating reaction in a flow system. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* **2010**, 55, 121.
22. Szabo, G.; Csiki, E.; Szőke, Á.-F.; Muntean, N. J. Determination of the antioxidant activity of different types of coffee by means of Briggs-Rauscher analytical method. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia* **2022**, 67 <https://doi.org/10.24193/subbchem.2022.3.01>
23. Both, J.; Mezei, R.; Szabó, G.; Mureşan, L. M. J. Electrochemical Investigation of the Corrosion Inhibiting Effect of Organic Paints Doped with Benzotriazole Coated on Steel Substrates. *Protection of Metals Physical Chemistry of Surfaces* **2022**, 58, 822-833, <https://doi.org/10.1134/S2070205122040086>
24. Volentiru, E.; Nyári, M.; Szabó, G.; Hórvölgyi, Z.; Mureşan, L. M. Silica sol-gel protective coatings against corrosion of zinc substrates. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **2014**, 61-66, <https://doi.org/10.3311/PPCh.7302>
25. Ovari, T.-R.; Katona, G.; Szabo, G.; Muresan, L. M. J. Electrochemical evaluation of the relationship between the thermal treatment and the protective properties of thin silica coatings on zinc substrates. *Studia Universitatis Babes-Bolyai. Chemia* **2022**, 67, 227-244, <https://doi.org/10.24193/subbchem.2022.1.15>
26. Cotelan, N.; Varvara, S.; Albert, E.; Szabó, G.; Hórvölgyi, Z.; Mureşan, L.-M. Evaluation of corrosion inhibition performance of silica sol-gel layers deposited on galvanised steel. *Corrosion Engineering, Science Technology* **2016**, 51, 373-382, <https://doi.org/10.1080/1478422X.2015.1120404>
27. Szabó, G.; Albert, E.; Both, J.; Kócs, L.; Sáfrán, G.; Szőke, Á.; Hórvölgyi, Z.; Mureşan, L. M. Influence of embedded inhibitors on the corrosion resistance of zinc coated with mesoporous silica layers. *Surfaces and Interfaces* **2019**, 15, 216-223, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.03.007>
28. Both, J.; Szabó, G.; Katona, G.; Muresan, L. M. J. Tannic acid reinforced sol-gel silica coatings for corrosion protection of zinc substrates. *Materials chemistry physics* **2022**, 282, 125912, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125912>
29. Both, J.; Szabo, G.; Mureşan, L.-M. J. Study on the corrosion inhibition efficiency of aluminum tripolyphosphate on zinc substrate. *Studia universitatis babes-bolyai, chemia* **2022**, 67, <https://doi.org/10.24193/subbchem.2022.4.17>
30. Ovari, T.-R.; Katona, G.; Coros, M.; Szabó, G.; Muresan, L. M. J. Corrosion behaviour of zinc coated with composite silica layers incorporating poly (amidoamine)-modified graphene oxide. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2023**, 27, 1795-1811, <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05358-w>
31. Both, J.; Fülöp, A.-P.; Szabó, G. S.; Katona, G.; Ciorîță, A.; Mureşan, L. M. J. Effect of the Preparation Method on the Properties of Eugenol-Doped Titanium Dioxide (TiO₂) Sol-Gel Coating on Titanium (Ti) Substrates. *Gels* **2023**, 9, 668, <https://doi.org/10.3390/gels9080668>
32. Szőke, Á. F.; Szabo, G. S.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Végh, A. G.; Zimányi, L.; Muresan, L. M. Accumulation of 2-Acetyl amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole in chitosan coatings for improved anticorrosive effect on zinc. *International journal of biological macromolecules* **2020**, 142, 423-431, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.114>
33. Szőke, Á. F.; Szabó, G.; Simó, Z.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Végh, A. G.; Zimányi, L.; Muresan, L. M. Chitosan coatings ionically cross-linked with ammonium paratungstate as anticorrosive coatings for zinc. *European Polymer Journal* **2019**, 118, 205-212, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.057>
34. Szőke, Á. F.; Szabó, G. S.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Gaina, L.; Muresan, L. M. J. Eco-friendly indigo carmine-loaded chitosan coatings for improved anti-corrosion protection of zinc substrates. *Carbohydrate polymers* **2019**, 215, 63-72, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.077>
35. Ovari, T.-R.; Szőke, Á. F.; Katona, G.; Szabó, G. S.; Muresan, L. M. J. Temporary Anti-Corrosive Double Layer on Zinc Substrate Based on Chitosan Hydrogel and Epoxy Resin. *Gels* **2023**, 9, 361 <https://doi.org/10.3390/gels9050361>

The past and the present of Physical-chemistry education in Hungarian-language at Babes-Bolyai University

The article provides a brief overview of the most important milestones of the Physical chemistry education in Hungarian-language at Babes-Bolyai University (BBU) in Cluj-Napoca. The origin of the current university is the József Ferencz University, founded in 1872, which has undergone many changes over the years. Although the education in Hungarian-language encountered difficulties from 1919, it continued at Bolyai University newly founded in 1945. After the merge with Babeş University in 1959, the teaching staff working here were partially transferred to the Faculty of Chemistry of the newly established BBU. In the new, unified Department of Physical Chemistry, the teachers originally at Bolyai University joined larger research groups in accordance with their specialized field, and their teaching duties were not limited to lectures for Hungarian students. The 1989 revolution also brought changes in higher education. In 1993, the Hungarian Section of the BBU was established, where Hungarian

students from Transylvania can now learn everything in their mother tongue, starting with admission and ending with the final exam and the defense of theses. In 2012, the Education Law enabled the creation of new structures at the faculties, and that's when the Department of Chemistry and Chemical Engineering of Hungarian Line of Study was founded, which brings together the teachers belonging to the Hungarian Department. Although the primary goal is high-quality education in the Hungarian language, high-quality scientific research has also been emphasized from the beginning to the present day. This is realized in research groups independent of departmental affiliation, where the principle of connection is the cultivation, development and transfer into practice of a specific field. The article briefly presents the research areas and the achieved results of the teaching staff in various fields of physical chemistry in the last decades.

Babeş-Bolyai Tudományegyetem Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet analitikai csoportjának kutatásai

MUNTEAN Norbert*, TÖTÖS Róbert, KÉKEDY-NAGY László, DARVASI Jenő

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet,
Arany János utca 11, 400028, Kolozsvár, Románia*

1. Bevezetés

A Babeş-Bolyai Tudományegyetem Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet analitika munkacsoportjában változatos, sokoldalú tudományos kutatás folyik/folyt. Olyan kiemelkedő kutatók és tanárok részvételével mint Kékedy László, Makkay Ferenc, Muzsnay Csaba, Kékedy-Nagy László, Darvasi Jenő.

Fontosabb kutatási területek: komplex vegyületek termoeanalitikai vizsgálata elektroanalitikai vizsgálatok (elektrodok, szenzorok, a konduktometria, voltametria, a polarográfia köréből), lángemissziós atomspektroszkopias eljárások fejlesztése és optimalizálása, plazma atomemissziós eljárások fejlesztése és optimalizálása atomspektrometriás vizsgálatok: láng és abszorpciós eljárások köréből, multieleemes hideggőz és hidrid generáláson alapuló módszerek optimalizálása környezeti minták elemzése atomspektroszkopias módszerekkel, bioanalitikai módszerek kidolgozása LC/MS módszerekkel, mikrofluidikai enzimatikus/metabolikus rendszerek tanulmányozása.

Meg kell említeni azt is, hogy már a kezdetektől igen jelentős és sikeres kapcsolat alakult ki az anyaországi magyar kutatókkal.

2. Elektroanalitikai és lángspektroszkopias módszerek optimalizálása

A tanszéken a magyar vonalon az analitikai kémiai kutatásban és oktatásban jelentős szerepet játszott Kékedy László, Muzsnay Csaba és Makkay Ferenc munkássága. A teljesség igénye nélkül megemlítnék pár kutatási témát amivel hozzájárultak a tudomány fejlődéséhez. Termoeanalitikai módszerekkel tanulmányozták különböző átmeneti fémkomplexek termostabilitását, a bomlások kinetikáját (szerkezetazonosítás, kötési energiák meghatározása céljából). A kutatásukhoz megépítették az ország az első termomérlegét¹⁻³. Elektroanalitikai vizsgálatok során foglalkoztak konduktometriás titrálással amely során egy saját fejlesztésű egyenáramú konduktometriás cellát alkalmaztak. Polarográfias módszerrel határoztak meg fémkomplexek, ligandumok (xantogenátok) mennyiségét

és sav-bázis egyensúlyokat tanulmányoztak. Félvezető elektrodok használatával voltametrias eljárással oxigént határoztak meg. A kutatások során elektrodok fejlesztésével is foglalkoztak ezek közül megemlítnék az oxigén, illetve pH elektrodokat.⁴⁻⁵

A tanszéken lángspektroszkopias mérésekkel is foglalkoztak, ezen kutatások Kékedy Nagy László illetve Darvasi Jenő nevéhez fűződnek. Ezen eljárások optimalizálásához kifejlesztettek egy új Méker-típusú égőfejet amely lángemissziós és abszorpciós meghatározásokhoz egyaránt alkalmazható, az 50 mm optikai úthossz a lángban megnövekedett érzékenységet biztosít illetve a használt sárgaréz égőfej gyorsan felmelegszik.⁶

A lángspektroszkopianál használt pneumatikus porlasztó hatásfokát azáltal sikerült növelni, hogy beépítettek egy ütközőt, amely az aeroszol cseppek méreteloszlását jelentősen lecsökkentette.⁷

Mikrominták bevitelére kidolgoztak egy olyan módszert amelynek alapja hogy a mintát egy elektromosan fűtött Pt szál/hurok segítségével juttatják be a lángba, erről párolog el. A fémzárlóról történő mintapárologtatás esetén akár 3 µL folyadékmintát is tudtak vizsgálni. A Pt-hurkos mintabevitel metán-levegő lángban Li, Rb és Cs nyomok meghatározása esetében javítja a lángemissziós technika teljesítményét. A kimutathatósági határok alacsonyak: 0,02 µg·L⁻¹ Li, 0,4 µg·L⁻¹ Rb és 2 µg·L⁻¹ Cs esetében, ami abszolút mennyiségekben 0,06 pg Li, 1,2 pg Rb és 6 pg Cs-nak felel meg.⁸⁻⁹

3. Plazmaspektroszkopias eljárások fejlesztése

A 80-as évek elején Cordos Emil professzor egy műszerkutató csoportot hozott létre, amelynek kutató részlege a kémia kar analitika tanszékén működött. A csoport képezte a magját a későbbi kolozsvári ICIA analitikai műszerkutató intézetnek. Az intézet kutatói közül többen a kémia kar analitikai tanszékén helyezkedtek el oktatói állásban (pl. Frenţiu Tiberiu és Darvasi Jenő) és folytatták a megkezdett kutatási munkájukat.

* Tel.: +40 730 340730, e-mail: norbert.muntean@ubbcluj.ro

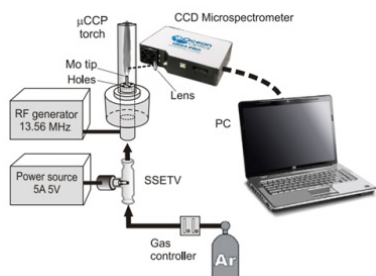
A fő kutatási irány a korábban megvalósított, kisméretű, kapacitívan csatolt mikroplazma fáklya analitikai alkalmazásaival kapcsolatos volt. A számos kiváló fejlesztés közül kettőt említünk meg.

Egy alacsony energia és argonfogyasztású (13,56 MHz, 15 W, 150 ml/perc) kapacitívan csatolt mikroplazma fáklyát és egy mikro-spektrométert használtak, valamint egy kis

méretű elektrotermikus atomizálót Rh tekercses fűtőszállal. A folyékony mikromennyiségű mintát elektrotermikus atomizálás után a plazmába juttatták és egyidejűleg határozták meg az alacsony párologtatási energiát igénylő Ag, Cd, Cu, Pb és Zn elemeket.¹⁰

A 10 µl minta szárítását 100 °C-on, a párologtatást 1500 °C-on végezték. Az emissziós mérésekhez, 20 egymást követő spektrális epizódot rögzítettek, 500 ms integrációs idővel. Az elemek emissziós spektruma egyszerű, és főként a rezonancia-vonalak dominálják. Az analitikai rendszer kimutathatósági határai a ng·ml⁻¹ tartományban mozognak: 0,5 (Ag); 1,5 (Cd); 5,6 (Cu); 20 (Pb) és 3 (Zn), míg meghatározhatósági határok pg nagyságrendűek: 5 (Ag); 15 (Cd); 56 (Cu); 200 (Pb) és 30 (Zn).

Az így előállított miniaturizált analitikai rendszer a talaj és az üledékminták elemtartalmának egyidejű meghatározására alkalmazható a standard adagolás módszer alkalmazásával. Ezt a kutatást a Romániai Nemzeti Tudományos Kutatási Hatóság, a CNDI-UEFISCDI támogatta, a projekt száma: PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-0219.

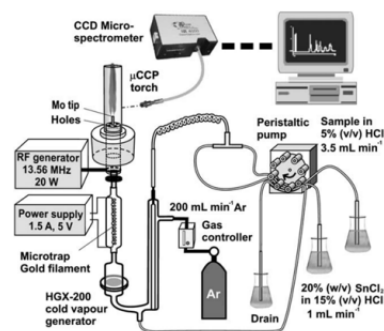


1. Ábra. A SSETV-μCCP-OES készülék vázlata.

Egy másik fejlesztés egy olyan új analitikai rendszerre vonatkozik, amely egy kapacitívan csatolt mikroplazma fáklyát (13,56 MHz, 20 W, 200 mL/perc Ar) és egy arany szálas mikrokollektort tartalmaz (2. Ábra). A miniaturizált analitikai rendszer nagyon érzékeny és pontos Hg mennyiségi meghatározásokat tesz lehetővé vizekben.

Az alkalmazott módszer SnCl₂-os hideggőz eljárásra épül. A Hg koncentrálásra egy arany szálas mikrokollektort használ, ezután 5 másodperces hődeszorpcióra kerül sor és 253,652 nm-en az emissziómérésre. A mikrokollektor egy arany-tekercset tartalmaz (24 cm hosszúságú és 43 menetből áll), amelyet 2,5 mm belső átmérőjű kvarc kapillárisba helyeznek.

A felfűtés 1,5 A árammal történt. A gyors, közvetlen fűtés miatt az aranytekercs gyorsan felmelegszik, és nagy Hg-gőz áramlást biztosít a plazma felé. Az új rendszer a ng/L alatti Hg tartományban nagyon érzékeny, a kimutathatósági határ 0,02 ng/L. Az eljárás alkalmas ivóvízben, folyóvízben, palackokban és biológiailag lebomló csomagolásokban található Hg mennyiségének a mérésére. A módszer alternatívát jelent a meglévő atomfluoreszcencián vagy atomabszorpción alapuló eljárásokra.¹¹ Ezt a kutatást is a Romániai Nemzeti Tudományos Kutatási Hatóság, a CNDI-UEFISCDI támogatta, a projekt száma: PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-0219



2. Ábra. A higanygőz előzetes koncentrációjára szolgáló arany fűtőszálas mikrogőyűjtővel rendelkező CV-mCCP-AES rendszer sémája.

A kutatásban a Darvasi Jenő és Covaci Enikő vett részt.

4. Multi elemes hidridgeneráláson alapuló meghatározás kidolgozása folytonos fényforrásos atomspektroszkóp segítségével.

A nyomokban lévő As, Bi, Sb, Se, Te, Hg elemek kimutatására a hidridgenerátorhoz atomfluoreszcenciás, atomabszorpciós, optikai emissziós, illetve tömegspektrometriás detektor kapcsolható. Az eljárás során a feltárt mintákból, savas környezetben NaBH₄ segítségével hidrideket képezünk, amelyeket a műszer atomizáló egységébe vezetjük, majd az analitikai jeleket detektáljuk.

A kutatás célja, többelemes hidridgeneráláson alapuló analitikai módszer kidolgozása, folytonos fényforrású atomabszorpciós spektrométerhez (ContrAA 300 AAS) csatolt nem-folytonos illetve folytonos hidridgenerátor számára.

Az optimális paraméterek meghatározására a kísérlettervezés módszerét használjuk, ami abban különbözik az egyparaméteres módszertől, hogy egyszerre több paraméter értéket változtatjuk. A kapott analitikai jelből, megfelelő matematikai módszer segítségével egy válaszfelületet hozunk létre, amely segítségével kiválasztjuk az optimális reakció paramétereit. A kísérlettervezést a Minitab 19 program segítségével végezzük.

A kidolgozott módszert CRM segítségével validáltuk és sikeresen alkalmaztuk különböző élelmiszer illetve talaj/víz minták elemzésére.¹²

A kutatás Frențiu Tiberiu, doktorandusza Szeredai Bettina és Muntean Norbert végezte.

5. Antioxidáns hatás mérése a Briggs-Rauscher (BR) oszcilláló reakció segítségével.

Az antioxidáns hatás mérése két okból is érdekes. Egyrészt ezeknek a természetes anyagoknak az egészségmegőrző hatásuk miatt, másrészt az antioxidáns mérés mindig is kihívás volt egy analitikus számára.

Az oszcillációs reakciókban a negatív és pozitív visszacsatolási folyamatokban szereplő közttermékek kis koncentrációban vannak jelen, így értelemszerűen kis mennyiségű analit kimutatására is alkalmas.

A BR reakció a malonsav egyidejű jódozása és oxidálása hidrogén-peroxid és kálium-jodát segítségével mangán katalizátor jelenlétében. BR reakció során tapasztalt nemlineáris viselkedés antioxidánsok hatására megszűnik, mivel ezek képesek reagálni a folyamat során keletkező szabadgyökökkel. Az oszcillációs viselkedés egy inhibíciós időnek nevezett intervallum után visszatér, ennek nagysága arányos lesz az antioxidáns erősségével.

Az analitikai jel az inhibíciós idő, ami gyakorlatilag azzal az időtartalommal egyenlő ameddig az antioxidáns reagál szabadgyökökkel, minél hosszabb ez az intervallum, annál inkább képes megvédeni a szubsztrátumot.

A Briggs-Rauscher reakcióra alapuló analitikai módszert sikeresen alkalmaztuk teák, gyümölcslevek, kávék, gyógyteák, antioxidáns hatásának meghatározására.¹³⁻¹⁵

Kávé antioxidáns erejének tanulmányozása során vizsgáltuk különböző módszerekkel elkészített kereskedelmi forgalomban kapható kávék antioxidáns erősségét a Briggs-Rauscher (BR) oszcillációs reakció segítségével. Kutatás két részre osztható, először meghatároztuk, hogy a különböző főzési módszerek (eszpresszó, török, filteres, kotyogós) közül melyekkel lehet a legnagyobb antioxidáns jelleggel rendelkező kávé előállítani, majd ezután a „legjobb” főzési technikával vizsgáltuk hat kávé típus erősségét (ezek közül kettő koffeinmentes kávé volt).

Eredményeink alapján a kávé elkészítésének módja jelentősen befolyásolja az ital antioxidáns erősségét. A legnagyobb relatív antioxidáns kapacitást a filteres módszerrel készült kávé esetén tapasztaltuk, mely akár 50%-al is nagyobb volt, mint más módszerek esetén.

Azonos márkájú kávék esetében a koffeinmentes variáns antioxidáns képessége megközelítőleg 30%-al alacsonyabb annak ellenére, hogy koffein nem inhibálja az aktív BR rendszert. A koffeint tartalmazó kávék között az eltérés viszonylag kicsi.

Feltételezésünk szerint a filteres és az eszpresszó közötti viszonylag nagy eltérés annak tulajdonítható, hogy:

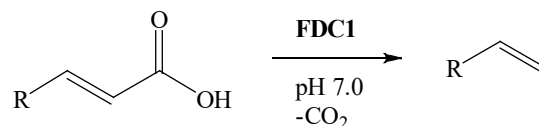
- az eszpresszó kávé gyorsabban készül el ezért extrakciós idő rövidebb
- az eszpresszós főzési mód magasabb hőmérsékleten történik ezért az antioxidáns jellegű vegyületek elbomolhatnak

A koffeinmentes kávé alacsony antioxidáns ereje valószínűleg annak tudható be, hogy az extrakció során csökken az antioxidáns tartalom.

Ezt a kutatási témát a Muntean Norbert a fizikai-kémia tanárszék kollegáival együtt végezte.

6. Enzimatiszus reakciók termékeinek vizsgálata, azonosítása (minőségi), mennyiségi meghatározása királis és akirális LC és LC-MS/MS technikával.

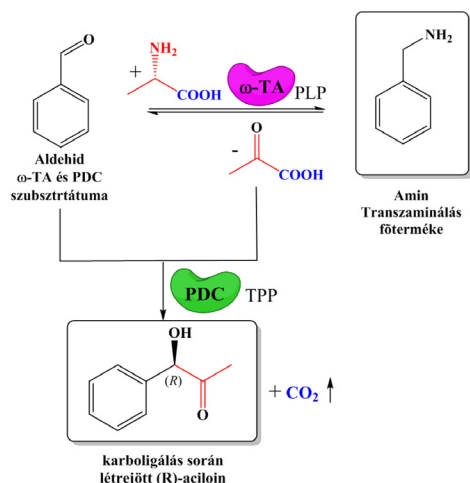
A műanyagipar nagy mennyiségben használ különböző sztirolszármazékokat alapanyagként. A termékek széleskörben használatosak építőipari szigetelőanyagként, valamint csomagolóanyagok előállítására. A természetben rendelkezésre álló fahéjsavszármazékok kiindulóanyagként használhatóak enyhe és környezetbarát reakciókörülmények között sztirolszármazékok előállítására. A folyamat az élesztőgombából (*Saccharomyces cerevisiae*) származó ferulasavdekarboxiláz (ScFDC1) enzim által katalizált folyamattal (3. Ábra) valósítható meg hatékonyan.



3. Ábra. FDC1 enzim által katalizált dekarboxilezési folyamat

Kutatásunk során helyspecifikus mutagenézis technikájával előállított mutáns FDC1 enzim (pl. I330V, I330A) hatékonyságát vizsgáltuk nem természetes szubsztrátumok esetén. A kutatás során fény derült arra, hogy az enzim aktív centrumának nagy térfogata lehetővé teszi a metoxi-, trifluorometil- vagy Br-szubsztituált fahéjsavszármazékok mellett számos nagy méretű biaril vagy heteroaril szubsztrátum elfogadását is.¹⁶

Egy másik kutatási téma multienzimatiszus kaszkád-rendszerek (4. Ábra) kifejlesztése ipari szerves szintézisekben használt intermedierek előállítására.



4. Ábra. Multienzimátikus kaszkád aminosav előállítására

Az enzimátikus kaszkád során ω-transzamináz és piruvát dekarboxiláz enzimeket használtunk. A folyamat során egy ismeretlen melléktermék képződött, amelyet HPLC-MS/MS segítségével sikerült azonosítani, mint egy enantiomer-tiszta aciloin. Az aciloin a szubsztrátként még jelenlevő benzaldehid és a dekarboxilezés során képződő acetaldehid közötti karboligálási reakció során jött létre.

Kutatásunk anyagi támogatásáért a Svájci Nemzeti Tudományos Alapítványnak (SNSF) a PROMYS Grant Nr. IZ11Z0_166543 pályázatnak tartozunk köszönettel.

7. Mesterséges metabolikus rendszerek szintetikus/analitikai célokra mikrofluidikai enzimátikus rendszerekben

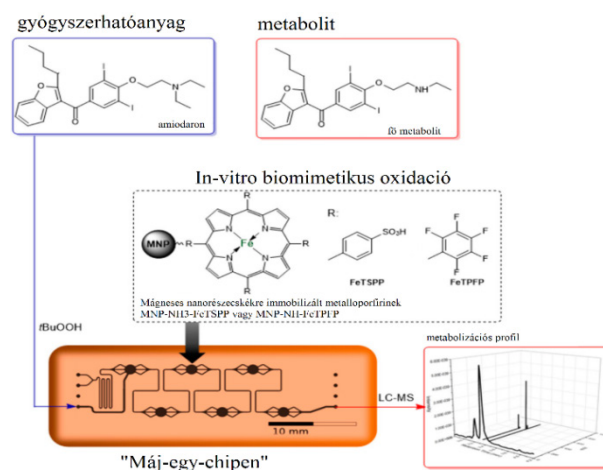
A folyamatos áramlásos kémia egyike az utóbbi időben leggyorsabban fejlődő tudományágaknak, Alkalmazza a finomvegyszerek előállításában, de a gyógyszeriparban is egyre nagyobb az érdeklődés az áramlásos technika irányában mivel robusztus és jól vezérelhető stratégiát kínál gyógyszerhatóanyagok előállításához. Előnye a klasszikus szakaszos eljárásokkal szemben, hogy ez esetben a reagen-seket pumpákkal folyamatosan áramoltatják át a reaktoron. A reaktor tartalmazza a szilárd vagy immobilizált katalizátort, a reakciótermékek pedig a reaktorból eltávozva feldolgozhatók vagy akár újabb áramlásos lépésnek vethetők alá.

A mikrofluidikai rendszerek széles körben alkalmazhatók analitikai vagy szintetikus célokra. Ilyen eszközök az "Lab-on-a-Chip" reaktorok, amelyek analitikai célokra alkalmazhatók és magukban foglalnak minden szükséges komponenst az áramoltatáshoz szükséges pumpáktól kezdve, a csővezetén át a detektorig. Az "LOC" eszközöknek egy alfaját képezik az "Organ-on-a-chip" vagyis a szerv-egy-chipen típusú reaktorok. Ezek segítségével utánozhatóak a élő szervezetben végbemenő biokémiai folyamatok. A chipben szilárd hordozóra immobilizált enzim(ek) képezik a biokatalizátort. Így módon gyorsan, jól kontrollálha-

tóan, és viszonylag olcsón preklinikai gyógyszerkutatás is elvégezhető.

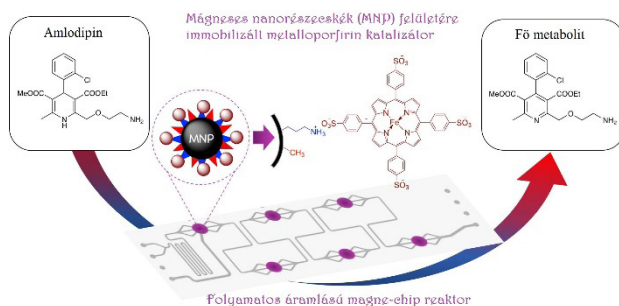
Ezt a technikát alkalmazva az amiodaron antiarritmiás gyógyszer mágneses nanorészecskékre immobilizált metalloporfirinnel katalizált biomimetikus oxidációját végeztük el folyamatos áramlású chipreaktorban (5. Ábra).¹⁷

A reakció során a fő termékként N-dezetil amiodaront sikerült azonosítani, képződött azonban O-dezalkil, dehalogénezett, alkilláncon hidroxilezett majd az ebből keletkező oxo-terméket is.



5. Ábra. Amiodaron biomimetikus oxidációja folyamatos áramlású chipreaktorban

Egy hasonló kísérlet során a vérnyomáscsökkentő, valamint koszorúér-betegség kezelésére alkalmas amlodipin, terc-butil-peroxiddal történő biomimetikus oxidációját vizsgáltuk. A folyamat során dehidro-amlodipin képződik, ez a fő termék az amlodipin *in vivo* májban végbemenő metabolizációja esetén is.



6. Ábra. Amlodipin biomimetikus oxidációja folyamatos áramlású chipreaktorban

A folyamat katalizátora magnetit nanorészecskékre kovalensen kötött FeTPFP és FeTPPS volt.¹⁸

Kutatásunk anyagi támogatásáért a román Európai Beruházások és Projektek Minisztériumának, a NEMSyB, ID P37_273, Cod MySMIS 103413 pályázatnak valamint

a társfinanszírozó Európai Regionális Fejlesztési Alap és Versenyképességi Operatív Programnak 2014-2020 (POC) tartozunk köszönettel.

Az 5.-6.-ban leírt kutatási témákat Tötös Róbert a BBTE Kémia Karának keretében működő Enzimológia és Alkalmazott Biokatalízis Kutatóközpontban és annak munkatársaival végezte.

Hivatkozások

1. Kékedy L., Muzsnay Cs., *Zeitschr. f. Analytische Chemie*, **1964**, 199. 340.
<https://doi.org/10.1007/BF00495559>
2. Kékedy L., Muzsnay Cs., *Studia, Chemia*, **1967**, 1, 85.
3. Kékedy L., Muzsnay Cs., Szabó M., *Euroanalysis II. Abstract Papers*, **1975**, 292.
4. Gyárfás É., Tökés B., Kékedy L., *Acta Chim. Hung.*, **1979**, 102, 143. ISSN 0001-5407
5. Kékedy L., I. Kovács, *Zeitschr. f. Analytische Chemie*, **1975**, 274 27.
<https://doi.org/10.1007/BF00440291>
6. E. A. Cordoş, L. Kékedy-Nagy, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, **1992**, 37, 61.
7. L. Kékedy-Nagy, *Talanta*, **1997**, 44. 1919.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00074-X)
8. Zsigmond Andreea-Rebeka *Unconventional atomization methods in flame and plasma* PhD Thesis, Babeş-Bolyai University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering Cluj-Napoca, **2013**.
9. L. Kékedy-Nagy, Yao Jun, E. Darvasi, jr. László Kékedy-Nagy, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, **2008**, 70, 1234.
<https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2007.04.006>
10. Tiberiu Frentiu, Eugen Darvasi, *Talanta*, **2014**, 129, 72.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.032>
11. Tiberiu Frentiu, Alin Ironim Mihaltan, Eugen Darvasi et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27, 1753.
<https://doi.org/10.1039/c2ja30156c>
12. Szeredai Bettina Dóra, Frentiu Tiberiu, Muntean Norbert, *Multi elemes (As, Bi, Sb, Se, Te, Hg) hidridgeneráláson alapuló meghatározás kidolgozása folytonos fényforrásos atomspektroszkóp segítségével*, XXVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia – 2022. ISSN 2734-7109
13. Muntean, Norbert; Szabo, Gabriella, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia, LVII/1*, **2013**.
WOS:000332273100017
14. Muntean, Norbert; Szabo, Gabriella, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia LX/3* **2015**.
WOS:000369162200026
15. Szabo, Gabriella; Csiki, Emese; Szőke, Árpád-Ferenc; Muntean, Norbert, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia, LXIII/3* **2022**.
<https://doi.org/10.24193/subchem.2022.3.01>
16. Emma Zsófia Aletta Nagy, Csaba Levente Nagy, Alina Filip, Katalin Nagy, Emese Gál, Róbert Tötös, László Poppe, Csaba Paizs, László Csaba Bencze, *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 647.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-36977-x>
17. B. Decsi, R. Krammer, K. Hegedűs, F. Ender, B. Gyarmati, A. Szilágyi, R. Tötös, G. Katona, C. Paizs, G.T. Balogh, L. Poppe, D. Balogh-Weiser, *Micromachines* **2019**, 10, 668.
<https://doi.org/10.3390/mi10100668>
18. D. Balogh-Weiser, B. Decsi, R. Krammer, G. Dargó, F. Ender, J. Mizsei, R. Berkecz, B. Gyarmati, A. Szilágyi, R. Tötös, C. Paizs, L. Poppe, G.T. Balogh, *Nanomaterials* **2020**, 10, 2329.
<https://doi.org/10.3390/nano10122329>

Research activities of the analytical group of the Hungarian Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Babeş-Bolyai University

Analytical chemistry plays a central role within the chemical sciences. In the present paper, we have tried to present the research carried out in the analytical chemistry working group of the Hungarian Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Babeş-Bolyai University without claiming completeness.

Despite of financial difficulties, or perhaps because of, the researchers/teachers working here have produced a number of outstanding results. Their mentality being: if we cannot afford it, we will build it ourselves.

This way, the first thermobalance in the country was built, several self-made reference and pH electrodes were developed, the efficiency of the flame spectroscope was increased, and even a SSETV-μCCP-OES instrument was developed which allows to reach low detection limits at low operating costs.

In addition to elemental analytical research, the research group led by Norbert Muntean is developing analytical methods for the determination of the free radical scavenging capacity of substances with antioxidant properties.

It is also worth mentioning the research of Róbert Tötös, thanks to whom the research here took a new direction, the application of LC-MS/MS techniques for enzymatic reaction monitoring and the analytical use of microfluidic systems for enzymatic processes.

Main research areas:

- Thermoanalytical analysis of complex compounds, electroanalytical studies (electrodes, sensors, conductometry, voltammetry, polarography)
- Development and optimisation of flame emission atomic spectroscopy techniques,
- Development and optimisation of plasma atomic emission techniques
- Atomic spectroscopy studies: flame and absorption techniques
- Optimisation of methods based on multi-element analysis by cold vapour and hydride generation techniques
- Analysis of environmental samples by atomic spectroscopy methods
- Development of bioanalytical methods using LC-MS/MS techniques
- Study of microfluidic enzymatic/metabolic systems.

Szervetlen kémia kutatása és oktatása a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézetében 2010 után

DEAK Noémi*

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet,
Arany János utca 11, 400028, Kolozsvár, Románia*

1. Bevezetés

A kolozsvári Babeş-Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyészmérnöki Karának egyik jelentős oktatási és kutatási témaköre a szervetlen, koordinációs és fémorganikus kémia. A szervetlen kémia terén zajló kutatások magyar vonatkozású múltja számos értekezésben vázolták.¹⁻⁴

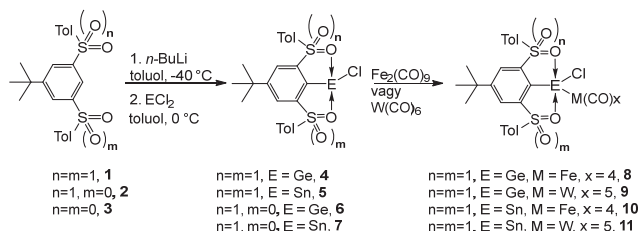
Ezen témakörön belül a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézetében dolgozók közül jelenleg két oktató végez kutatást és oktat, Dr. Deak Noémi, egyetemi adjunktus és Dr. Kun Attila-Zsolt, egyetemi adjunktus, valamint 2020-beli nyugdíjazásáig, Dr. Fórizs Edit, egyetemi docens.

2. Kutatási területek

A szervetlen, koordinációs és fémorganikus kémia terén jelenleg több kutatócsoport is dolgozik, egyik ezek közül a „The Chemistry of Low-Coordinated p-Block Elements” kutatócsoport, melynek koordinátora Dr. Gabriela-Nicoleta Nemeş egyetemi professzor. A kutatócsoport tagja Dr. Deak Noémi, egyetemi adjunktus is, aki oktatóként a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet munkatársa 2021 óta. A kutatócsoportban végzett kutatási tevékenységek az alacsony oxidációs állapotban levő p-mezőbeli elemeket tartalmazó vegyületek tanulmányozását célozzák, ezek szintézisét, szerkezetanalízisét és reaktivitását követve.

Az egyik kutatási terület, amelyben a kutatócsoport dolgozik, az alacsony oxidációs állapotban levő 14. csoportbeli elemeket tartalmazó vegyületek kémiája. Az E(II) (E = Si, Ge, Sn) elemet tartalmazó vegyületek, az úgynevezett szililének, germilének, illetve sztannilének, sajátos tulajdonságokkal rendelkeznek, emiatt számos kutatás folyik e témában. Egyik jelentős szerkezeti tulajdonságuk abból adódik, hogy szingulett alapállapotúak, egy nemkötő s orbitálbeli elektronpárt és egy üres p orbitált tartalmazva. Ez nagy reaktivitást és instabilitást eredményez, azonban felhasználásbeli jelentőségüket is adja. A stabilitás-reaktivitás megfelelő egyensúlyát a stabilizáló ligandum gondos kiválasztásával lehet elérni. A kutatócsoport is ebben a témában tevékenykedik, különböző ligandumokat tanulmányozva

ezen vegyületek stabilizálására. Ezen kutatások az elmúlt tíz évben egy új ligandum kifejlesztésére összpontosítottak, egy úgynevezett “pincer”-típusú kelátképző ligandum csoport előállítását eredményezvén. A “pincer”-típusú ligandumok kelátképző ligandumok, melyek egy C-M (M = fém vagy félfém) σ és két koordinációs kötéssel kapcsolódnak a fémhez vagy félfémhez, ezzel stabilizálva a rendszert. A kutatócsoport szulfon és szulfoxid funkciók csoportot tartalmazó “pincer” ligandumokat fejlesztett ki, amelyek megfelelőnek bizonyultak germilének és sztannilének stabilizálására.⁵ Ezek a ligandumok O,C,O-kelátot képezvén stabilizálják a rendszert. Az első ilyen típusú ligandum egy bisz-szulfon ligandum, amely a központi aromás gyűrűn orto helyzetben két szulfon funkciók csoportot tartalmaz.⁶ (1. Ábra) A bisz-szulfon ligandum segítségével egy germilént és sztannilént sikerült stabilizálni. Fontos megjegyezni, hogy a germilén (1. Ábra, 4) az első példa a szakirodalomban O,C,O-kelátot képző “pincer” ligandum által stabilizált germilénre.^{5,6} Úgy a germilén, mint a sztannilén a megfelelő fémekkel komplexeket, míg orto-benzokinin jelenlétében adduktumot képzett. Így módon vas és volfram komplexek⁶ (1. Ábra, 8-11 vegyületek) és benzokinin adduktumok⁷ előállítása volt lehetséges. Az újonnan előállított vegyületek a megfelelő szerkezetanalízis módszerekkel voltak jellemezve, ezen belül az egykristály röntgendiffrakció és mágneses magrezonancia spektroszkópia segítségével a szerkezetük meghatározva. A bisz-szulfon ligandum hatékonyságát az is kiemelte, hogy hatékonyak bizonyult ruténium és palládium komplexek⁸ és foszfortartalmú vegyületek⁹ előállítására is.



1. Ábra. Szulfon és szulfoxid alapú pincer ligandumokkal előállított germilének és sztannilének

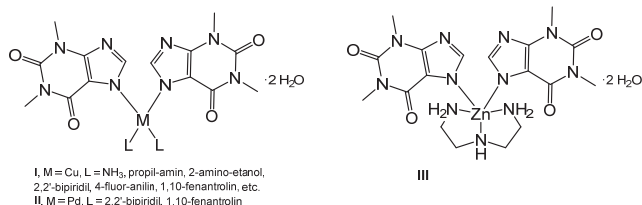
* Tel.: +40 264 593833, e-mail: noemi.deak@ubbcluj.ro.

Egy második ligandum előállítására is érdekes kutatást eredményezett. A ligandum, amely orto helyzetben egy szulfoxid, illetve egy szulfon csoportot tartalmaz, szintén megfelelő volt egy új germilén és sztannilén stabilizálására (1. Ábra, 2, 6-7 vegyületek).¹⁰ Ezek azon kevés példák közé tartoznak a szakirodalomból, amely esetekben egy nem szimmetrikus "pincer" ligandumot alkalmaz a germilén, illetve a sztannilén előállításához. A harmadik ligandum a sorozatból egy két szulfoxid csoportot tartalmazó bisz-szulfoxid ligandum,¹¹ (1. Ábra, 3 vegyület) melynek segítségével szilícium és foszfortartalmú vegyületek előállítása volt lehetséges.¹¹

A "pincer"-típusú ligandummal stabilizált 14. csoportbeli elemet tartalmazó vegyületek tanulmányozásán kívül a kutatócsoport más típusú vegyületek előállításával és elemzésével is foglalkozik. Jelentős eredményeket értek el a P=C-E (E = Ge, Sn) egységet tartalmazó, propén és allén, szilícium, germánium, ón és foszfortartalmú, nehéz analógjai terén is.¹²⁻¹⁴

Dr. Fórizs Edit a Babeş–Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyészmérnöki Karának a Szervetlen Kémia Tanszékén oktatott 1990–2020 között. Kutatási munkái során fém komplexek (réz, nikkel, cink, palládium, kobalt) előállítását és szerkezetét vizsgálta különböző ligandumok felhasználásával (diazepam, nitrazepam, oxazepam, teofillin, stb.) (2. Ábra), termikus viselkedésüket tanulmányozta, illetve FTIR-, ESR-, XRD-, IR-technikákkal meghatározta szerkezetüket.¹⁵⁻²¹

Dr. Kun Attila-Zsolt, egyetemi adjunktus a Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézetében, 1993–1994-es tanévtől kezdődően oktat. Fő kutatási területe szervetlen, koordinációs és elemorganikus vegyületek kvantumkémiai modellezése. Ezen belül teofillin ligandumot tartalmazó fémkomplexek szerkezetének különböző kvantumkémiai módszerekkel történő vizsgálata az egyik kutatási téma, például a 2. Ábrán látható és ezekhez hasonló szerkezetű vegyületek vizsgálata.¹⁷⁻¹⁹ Ezenkívül különböző metalloboránok szerkezetének kvantumkémiai módszerekkel való elemzésével is foglalkozik.^{22,23}



2. Ábra. Réz, palládium és cink komplexek teofillin ligandummal

Az előbbiekből leírtakból látni lehet, hogy a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyészmérnöki Karán több kutató és kutatócsoport dolgozik különböző szervetlen, fémorganikus és koordinációs kémia területén belüli témákkal, jó eredményeket érven el.

Hivatkozások

1. Kékedy Nagy László, Majdik Kornélia, *Adatok az erdélyi magyar vegyészek tudományos kutatói tevékenységéről. 1990-2001.* fejezet in Tanczos Vilmos, Tökés Gyöngyvér (szerk.), *Tizenkét év. Összefoglaló tanulmányok az erdélyi magyar tudományos kutatások 1990-2001 közötti eredményeiről* című könyv, Sapientia könyvek, Sapientia Alapítvány – Kutatási Programok Intézete, Scientia Kiadó, Kolozsvár, **2002**, II kötet, 49-70. ISBN 973-85422-0-1
2. Barabás Réka, Nagy Katalin, Paizs Csaba, A kolozsvári magyar kémiai felsőoktatás múltja és jelene (1872-2022), in Szenkovits Ferenc, Soós Anna (szerk.), *Szemelvények a 150 éve alapított kolozsvári egyetem Matematikai és Természettudományi Karának történetéből*, Presa Universitară Clujana / Kolozsvári Egyetemi Kiadó, **2022**, 175-206. ISBN 978-606-37-1519-8
3. Vargha Jenő, Várhelyi Csaba, *A magyar kémiai oktatás és tudományos élet fejlődése Erdélyben az önálló Bolyai Egyetem megszűntetéséig (1959), in A kolozsvári egyetem százhuszonöt éve.* FIRKA. Fizika-Informatika-Kémia-Alapok. **1997-1998**, 7. évf. 6. sz. 230-234. <https://emt.ro/sites/default/files/archivum/2017-12/firka6-1997-1998.pdf>
4. Veress Erzsébet, *A kémiatudományok kezdetei Erdélyben*, in Egyed Ákos et al. (szerk.), *Az erdélyi magyar tudomány történetéből*, **2006**, EME, Kolozsvár, 113-122. <https://eda.eme.ro/items/fd50c001-e5d2-438f-bcf5-6cbcc6504f2b> ISBN 10-973-8231-63-9, ISBN 978-973-8231-63-4
5. Noemi Deak, David Madec, Gabriela Nemes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2020**, 2769-2790. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000409>
6. Noémi Deak, Petronela M. Petrar, Sonia Mallet-Ladeira, Luminița Silaghi-Dumitrescu, Gabriela Nemes, David Madec, *Chemistry – A European Journal*, **2016**, 22, 1349-1354. <https://doi.org/10.1002/chem.201504507>
7. Noémi Deak, Ionuț-Tudor Moraru, Nathalie Saffon-Merceron, David Madec, Gabriela Nemes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2017**, 4214-4220. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700756>
8. Noémi Deak, Raluca Septelean, Ionuț-Tudor Moraru, Sonia Mallet-Ladeira, David Madec, Gabriela Nemes, *Studia UBB Chemia*, **2018**, LXIII, 2, 105-115. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2018.2.10>
9. Noémi Deak, Sonia Mallet-Ladeira, Luminița Silaghi-Dumitrescu, David Madec, Gabriela Nemes, *Studia UBB Chemia*, **2017**, LXII, 4, Tom II, 411-420. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2017.4.35>
10. Noemi Deak, Olivier Thillaye du Boullay, Ionuț-Tudor Moraru, Sonia Mallet-Ladeira, David Madec, Gabriela Nemes, *Dalton Transactions*, **2019**, 48, 2399-2406. <https://doi.org/10.1039/C8DT05116J>
11. Noémi Deak, Olivier Thillaye du Boullay, Sonia Mallet-Ladeira, Ionuț-Tudor Moraru, David Madec, Gabriela Nemes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2020**, 3729–3737. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000728>
12. Raluca Septelean, Ionuț-Tudor Moraru, Tibor-Gábor Kocsor, Noémi Deak, Nathalie Saffon-Merceron, Annie Castel, Gabriela Nemes, *Inorganica Chimica Acta*, **2018**, 475, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.057>
13. Petronela M. Petrar, Raluca Septelean, Noemi Deak, Heinz Gornitzka, Gabriela Nemes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 787, 14-18. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2015.03.030>

14. Tibor-Gabor Kocsor, Noemi Deak, Dumitru Ghereg, Gabriela Nemes, Jean Escudié, Heinz Gornitzka, Sonia Ladeira, Annie Castel, , *Journal of Organometallic Chemistry*, **2014**, 755, 120-124.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.01.003>
15. L. David, O. Cozar, E. Forizs, C. Craciun, D. Ristoiu, C. Balan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **1999**, 55, 2559-2564.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00115-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00115-8)
16. Edit Forizs, Leontin David, O. Cozar, V. Chiş, G. Damian, Jolán Csibi, *Journal of Molecular Structure*, **1999**, 482–483, 143-147.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00843-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00843-6)
17. Béla Mihály, Edit Forizs, Attila-Zsolt Kun, Ioan Silaghi-Dumitrescu, *Acta Crystallographica*, **2009**, E65, m579.
<https://doi.org/10.1107/S1600536809015013>
18. Edit Forizs, Agota Debreczeni, Adrian Patrut, Attila-Zsolt Kun, Ionut Bogdan Cozar, Leontin David, Ioan Silaghi-Dumitrescu, *Revue Roumaine de Chimie*, **2010**, 55(10), 697-704.
https://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2010/RRCh_10_2010/Art%2014.pdf
19. Csilla Nagy, Cristina Someşan, Attila-Zsolt Kun, Béla Mihály, Edit Forizs, Leontin David, *Studia UBB Chemia*, **2011**, LVI, 3, 265-272.
http://chem.ubbcluj.ro/~studiachemia/issues/chemia2006_2015/Chemia2011_3.pdf
20. Forizs Edit, Kun Attila-Zsolt, Jákob Noémi, *Múzeumi füzetek - Acta Scientiarum Transylvanica, Chimica*, **2016**, 23–24/3, 32-38.
<https://eda.eme.ro/handle/10598/30153>
21. Attila-Zsolt Kun, Bettina Csurka, Firuta Goga, Edit Forizs, Adrian Patrut, *Studia UBB Chemia*, **2017**, LXII, 4, Tom I, 211-220.
DOI 10.24193/subbchem.2017.4.18
22. Szaboles Jákó, Alexandru Lupan, Attila-Zsolt Kun, R. Bruce King, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 6, 3825–3837.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03476>
23. Szaboles Jákó, Alexandru Lupan, Attila-Zsolt Kun, R. Bruce King, *New J. Chem.*, **2020**, 44, 16977-16984.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ03572F>

Inorganic Chemistry research and teaching at the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Hungarian Line of Study of the Babeş-Bolyai University

The present article describes the recent and current research of the staff teaching at the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Hungarian Line of Study of the Babeş-Bolyai University in the field of Inorganic Chemistry. Advances in the field of organometallic chemistry are mainly presented here. The research team „The Chemistry of Low-Coordinated *p*-Block Elements”, led by professor Dr. Gabriela-Nicoleta Nemeş, is one of the research teams working in this field, and lecturer Dr. Noemi Deak, teaching at the Hungarian Line of Study of the faculty, is member of this team. The research team works mainly in the field of *p*-block element containing derivatives, for example the

design, synthesis and characterization of low valent group 14 element containing compounds (silylenes, germylenes, stannylens). Lately, new ligands were designed and used for the stabilization of such compounds, namely a bis-sulfone and a sulfone-sulfoxide based pincer ligand. Using these, novel germylenes and stannylens were obtained, characterized. Furthermore, their transition metal complexes were also synthesized. Beside this topic several others were and are developed in the field of inorganic and organometallic chemistry at the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, showing good and promising results.

Új katalitikus rendszerek alkalmazása aszimmetrikus Michael-addíciókban maleimidekre*

KOZMA Viktória^a és SZÖLLŐSI György^{b,**}

^aSzegedi Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Szerves Kémiai Tanszék, Dóm tér 8., 6720 Szeged

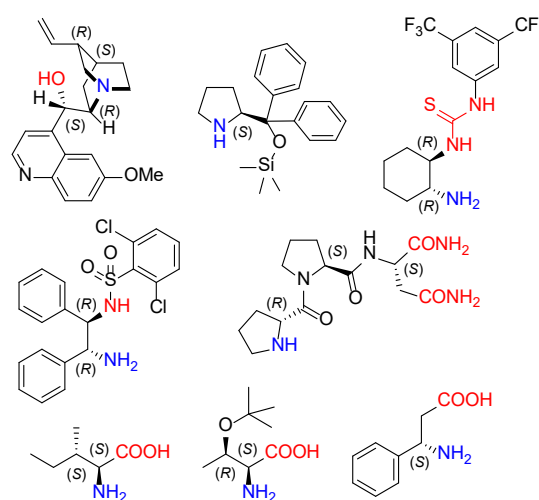
^bEötvös Loránd Kutatási Hálózat, Sztereokémiai Kutatócsoport, Szegedi Tudományegyetem, Gyógyszerésztudományi Kar, Gyógyszerkémiai Intézet, Eötvös utca 6., 6720 Szeged

1. Bevezetés

Az élő szervezetek legfontosabb molekulái királisak, így az azokkal való kölcsönhatásra tervezett anyagok, mint például a gyógyszerhatóanyagok izomereinek enantiomertiszta előállítása rendkívül fontos feladat. Napjainkban a szerves kémiai szintézisek során használt enantioszelektív módszerek között egyre nagyobb teret nyernek az aszimmetrikus katalitikus eljárások, melyek során az aszimmetria centrumok enantioszelektív beépítését a molekulába királis katalizátorok alkalmazásával valósítják meg.^{1,2} Ezen eljárások jelentős előnye, hogy kis mennyiségű királis anyag szükséges nagy mennyiségű optikailag tiszta vegyület előállításához. Az enantioszelektív katalizátorok szintézise és használata a közelmúltban robbanásszerű fejlődésen ment át. Elterjedten alkalmaztak királis ligandumokkal képzett fémkomplexe-ket, azonban ebben az évezredben ezeket egyre inkább kis szerves molekulák, úgynevezett királis organokatalizátorok használata váltja fel, az utóbbiak számos előnyének köszönhetően.³ Kiemelendő, hogy a máig elterjedt sztereoselektív organokatalizátorok előállításához sok esetben könnyen hozzáférhető, természetes királis vegyületeket használnak. Ezek az anyagok kevésbé érzékenyek, mint a fémkomplexe-k, könnyebben kezelhetők, nem szennyeznek a termékeket fémekkel, így megalapozzák az optikailag tiszta vegyületek gazdaságos, környezetbarát, fenntartható szintéziseit.

A királis organokatalizátorok széles körben alkalmazhatók aszimmetrikus C-C kapcsolási reakciókban, mint például Michael-addíciókban. Ezek az addíciók rendkívül hatásos eljárások kis molekulák összekapcsolására és új királis centrum enantioszelektív kiépítésére szerves molekulákban.^{4,5} A reakcióban használható sokféle Michael-donor és -akceptor lehetővé teszi változatos termékek előállítását. A gyakorlati jelentőségű Michael-akceptorok között vannak az *N*-szubsztituált maleimidek, mivel az előállítható szukcinimidek a gyógyszeriparban optikailag tiszta hatóanyagoként vagy közti-termékeként használhatók.^{6,7} Munkánk kezdetéig maleimid-származékokra történő aszimmetrikus Michael-addíciókban számos királis organokatalizátort alkalmaztak.⁸ Ezek között találhatók a maleimidek reakcióiban elsőként, Bartoli és munkatársai által használt cinkona alkaloidok,⁹ a prolinból származó királis pirrolidin-származékok,¹⁰ számos C₂-szimmetrikus 1,2-diamin-szár-

mazék, mint például ciklohexán-1,2-diamin-, illetve 1,2-difeniletán-1,2-diamin-származékok,^{11,12} oligopeptidek,¹³ α - és β -aminosavak illetve származékaik (1. ábra).^{14,15}



1. Ábra. *N*-szubsztituált maleimidekre történő Michael-addíciókban hatásos királis organokatalizátorok

Az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások visszaforgatható királis katalizátorok alkalmazására helyeznek jelentős hangsúlyt. E célra a közegben nem oldódó, királis katalizátorok fejlesztése kiemelkedő jelentőségű. Királis heterogén organokatalizátorok előállításának egyik legelterjedtebb módszere a homogén anyagok rögzítése szilárd hordozóra kovalens kötésekkel.¹⁶ Napjainkban, az így készült heterogén katalizátorok előállításának nehézségeit elkerülendő, olyan módszereket is alkalmaznak, amelyek során ioncserével vagy egyszerű adszorpcióval rögzítik a királis anyagokat szilárd anyagokra. A közelmúltban bebizonyosodott, hogy aldehidek és nitrosztírol Michael-addíciójában hatékony királis heterogén katalizátor kapható prolin adszorpciójával réteges szerkezetű agyagokra.¹⁷

Munkánk során különféle katalitikus rendszereket fejlesztettünk ki *N*-szubsztituált maleimidek és karbonilvegyületek aszimmetrikus Michael-addíciójának gazdaságos, környezetkímélő és fenntartható kivitelezésére. Céljaink között szerepelt új, hatékony királis organokatalizátorok előállítása és alkalmazása karbonilvegyületek addíciójá-

* Kozma Viktória azonos című PhD értekezése és a kapcsolódó tézisfüzet alapján készült.

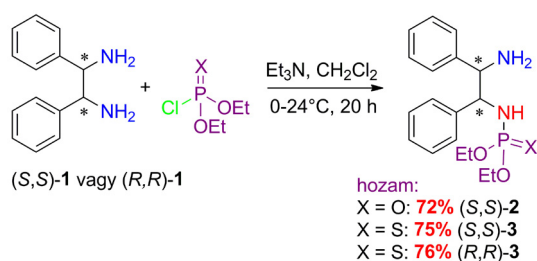
** Tel.: +36 62 545 561, e-mail: szollosi@chem.u-szeged.hu

ban maleimid-származékokra. A katalitikus reakciókban elért eredményeinket szerkezet-reaktivitás összefüggések feltárásával és spektroszkópai vizsgálatokkal terveztük értelmezni. A továbbiakban a heterogén katalízis gyakorlati jelentősége miatt, célul tűztük újrahasználatú katalizátorokat alkalmazó rendszerek fejlesztését. Kovalens kötéssel terveztünk rögzíteni királis 1,2-diaminokat szilárd hordozóra, valamint adszorpciós kölcsönhatással szeretnénk volna kifejleszteni természetes aminosavakból és könnyen hozzáférhető szilárd oxidokból heterogén katalizátorokat. Kísérleteinkhez bátorításul szolgáltak az időközben megjelent, réteges kettőshidroxidokban interkalált aminosavat tartalmazó anyagokkal kapott kiváló eredmények.¹⁸ Reményeink szerint vizsgálataink olyan katalitikus rendszereket eredményeznek, amelyek számos más enantioszelektív Michael-addícióban is sikeresen alkalmazhatók.

2. Eredmények

2.1. Foszforsav- és tiofoszforsav-amid királis organokatalizátorok előállítása és alkalmazása Michael-addícióban *N*-szubsztituált maleimidekre

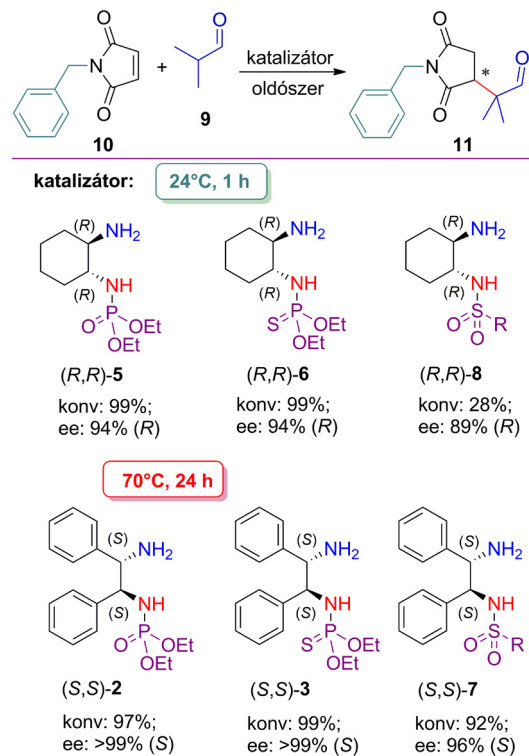
Egy lépésben jó hozammal állítottunk elő optikailag tiszta 1,2-difeniletán-1,2-diaminokból (**1**) (tio)foszforsav-amid-származékokat (**2**, **3**) (2. ábra). Ciklohexán-1,2-diaminokból (**4**) három lépésben szintetizáltuk az analóg bifunkciós vegyületeket (**5**, **6**). Ez utóbbi diaminok mono-ftálimiddé alakítása, reakciója a megfelelő foszforsav-kloriddal majd redukciója hidrazin hidráttal szolgáltatta az **5**, illetve **6** (tio)foszforsav-amid-származékokat. Ez a módszer a több lépés ellenére is, nagyobb termeléssel (52 – 55%) eredményezte a mono-funkcionalizált származékokat, mint az egy lépésben végzett előállítások, amelyek során, a ciklohexán váznak tulajdoníthatóan, mindössze 11 – 14% termék nyerhető ki.¹⁹



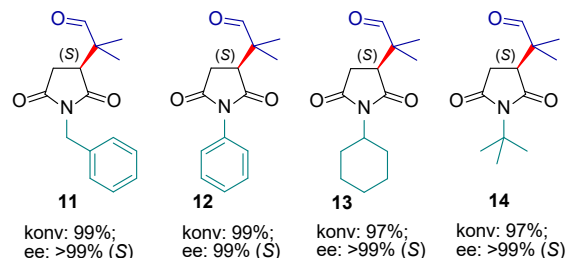
2. Ábra. Királis (tio)foszforsav-amidok (**2**, **3**) előállítása 1,2-difeniletán-1,2-diaminokból

Katalitikus vizsgálatainkban tesztreakciónak az izobutanal (**9**) és *N*-benzil-maleimid (**10**) közötti Michael-addíciót választottuk (3. ábra), amelyben sikerült a megfelelő enantiomertiszta szukcinimid-származékot (**11**) előállítani a kiindulási maleimid teljes konverziója mellett. A következő lépésben a maleimid *N*-szubsztituensét változtatva figyeltük meg a Michael-akceptor szerkezetének hatását. A reakciókörülmények optimalizálását követően számos maleimidszármazék esetén vált elérhetővé közel teljes átalakulással optikailag tiszta szukcinimid (pl. **11** – **14**) ki-

nyerése az általunk először ebben a reakcióban alkalmazott (*S,S*)-**3** organokatalizátorral (4. ábra).



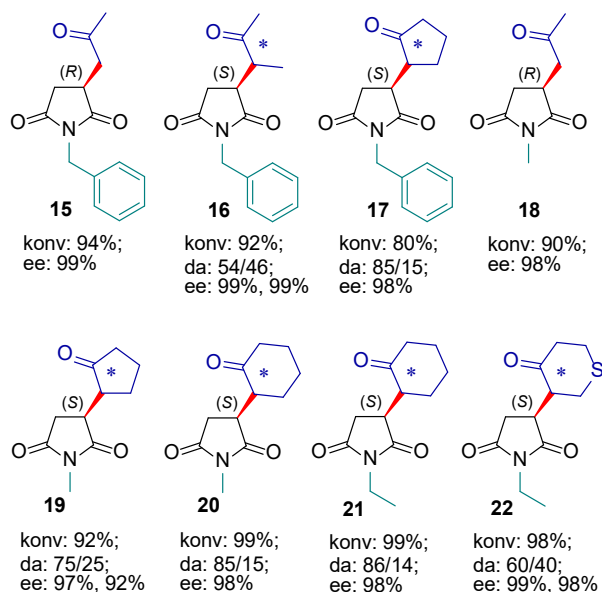
3. Ábra. A (tio)foszforsav-amidokkal *N*-benzil-maleimid és izobutanal reakciójában elért eredmények összehasonlítva a megfelelő *para*-toluolszulfonil-amidokkal (**7**, **8**) (R: *para*-tolil) kapott értékekkel (konv: konverzió, ee: enantiomer felesleg).



4. Ábra. Az 1,2-difeniletán-1,2-diamin tiofoszforsav-amidjával ((*S,S*)-**3**) katalizált aszimmetrikus Michael-addíciókkal előállított közel enantiomertiszta szukcinimid-származékok.

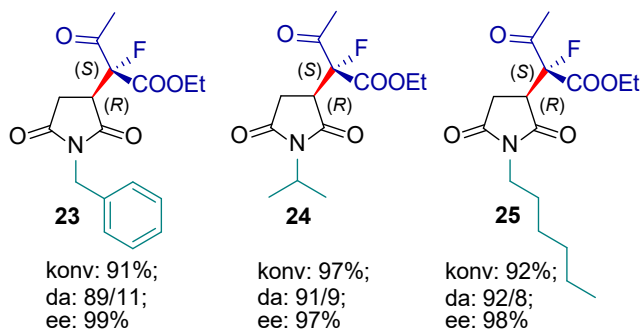
2.2. A királis (tio)foszforsav-amid organokatalizátorok alkalmazásának kiterjesztése

Alifás és cikloalifás ketonok nukleofilként történő felhasználásával elvégeztük a konjugált addíciókat számos maleimid-származékra, az előzőek alapján a leghatásosabb (*S,S*)-**3**-t alkalmazva organokatalizátorként. Kiváló enantiomer feleslegeket (ee 97-99%) és konverzió értékeket kaptunk ezekben a reakciókban (**15** – **22**), bár a cikloalifás ketonokkal hosszabb reakcióidőre volt szükség, amit a gyűrűk szterikus gátlásának tulajdonítottunk. A diasztereomer arány (da) ciklohexanon reakcióiban elérte a 85/15 arányt (**20**, **21**) (5. ábra).¹⁹

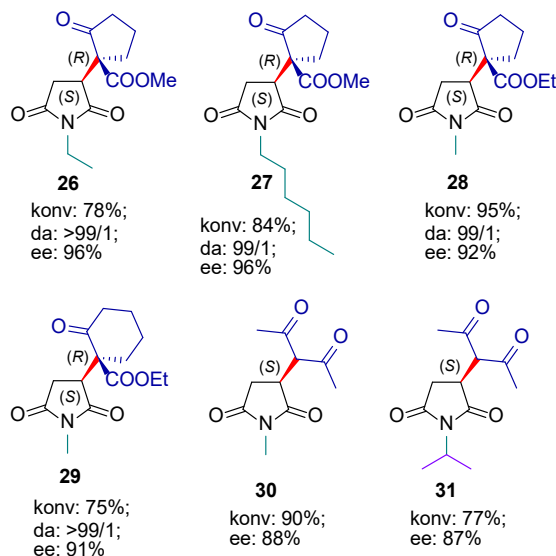


5. Ábra. Ketonok (S,S) -3 által katalizált enantioszelektív addíciójának eredményei N -szubsztituált maleimidekre (da: diasztereomer arány)

Tudomásunk szerint először alkalmaztunk királis primer amin – foszforsav- vagy tiofoszforsav-amidokat bifunkciós organokatalizátorként 1,3-dikarbonil-vegyületek és maleimidek aszimmetrikus Michael-addícióiban. Nagy sztereoselektivitást (da és ee), illetve kiváló hozamokat értünk el etil-2-fluor-acetoacetátot használva nukleofilként számos N -szubsztituált maleimiddel (**23** – **25**).²⁰ Az eredmények szerint a tiofoszforsav-amid igen hatékony királis organokatalizátornak bizonyult az α -fluoro- β -ketoészter addíciójában (6. ábra), azonban az α -klór- és α -metil-származékok reakciói lassúak voltak. Hasonlóan sikeres volt ciklusos β -ketoészterek használata nukleofilként, ezek kiemelkedő diasztereoselektivitással és nagy optikai tisztaságban adták az adduktumokat (**26** – **29**; 7. ábra). Tovább bővítve a Michael-donorok sorát, az általunk előállított katalizátort teszteltük egy β -diketon (2,4-pentándion) maleimidekre történő Michael-addíciójában is, amelyben szintén hatékonyan mutatkozott, azonban az elért enantioszelektivitások kissé elmaradtak az előzőekben elértékhöz képest (**30**, **31**; 7. ábra).²⁰



6. Ábra. Etil-2-fluor-acetoacetát (S,S) -3 által katalizált aszimmetrikus addíciójának eredményei N -szubsztituált maleimidekre

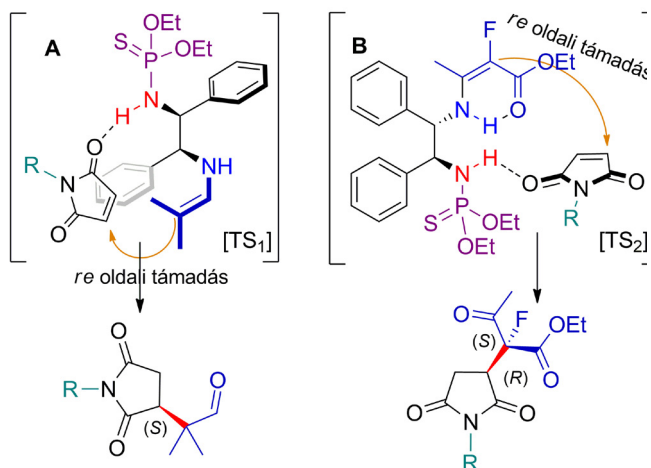


7. Ábra. Ciklusos β -ketoészterek és 2,4-pentándion (S,S) -3 által katalizált addíciójának eredményei N -szubsztituált maleimidekre

2.3. A Michael-addíciók mechanizmusa, a keletkező köztitermékek azonosítása

Műszeres, azaz tömegspektrometriás (ESI-MS) és magmágneses spektroszkópiás (NMR), vizsgálatokkal azonosítottuk az addíciók során keletkező köztitermékeket, kimutatva, hogy mindegyik vizsgált nukleofil esetében a reakció énamin-típusú mechanizmus szerint játszódik le. Az izobutanal (**9**) addícióiban kapott eredmények a (tio)foszforsav-amidok nagyobb aktivitását mutatták a megfelelő szulfonamidokhoz képest, ami az ee értékek növekedésével is járt. Vizsgálataink szerint ez annak tulajdonítható, hogy a tiofoszforsav-amid és a maleimid között kialakuló rugalmasabb hidrogén-híd kötés lehetővé teszi az aktivált elektrofil kedvezőbb elrendeződését (8. ábra, A), ami közel enantiomertiszta terméket eredményez gyorsabb terméképződés mellett.¹⁹

ESI-MS vizsgálatokkal kimutattuk, hogy az etil-2-fluor-acetoacetát és (S,S) -3-ból kialakult énamin reakciójában erősebb nukleofil támadás valósul meg 2,4-pentándionhoz képest, melyet jól szemléltetett a köztitermékek relatív mennyisége. Acetil-aceton addícióját tanulmányoztuk NMR mérésekkel, és kimutattuk, hogy az énamin nukleofilitása határozza meg a C-C kötés kialakulásának sebességét. Az ESI-MS és NMR mérésekkel azonosított köztitermékek alapján láthatóvá vált, hogy az 1,3-dikarbonil nukleofilek reakciói is énaminképződésen keresztül játszódnak le (8. ábra, B).²⁰ Ezen a reakcióúton az átmeneti állapot hidrogén-hidak által biztosított konformációs rendezettségének köszönhető a nagy sztereoselektivitás, amit a deprotonálódással képződő ionpár intermolekuláris kapcsolása nem tudna biztosítani. Munkánk fontos eredménye, hogy az eddig még példátlan, primer amin – hidrogén-híd donor csoportot tartalmazó bifunkciós organokatalizátorok hatékonyan alkalmazhatók 1,3-dikarbonil-vegyületek maleimidekre történő aszimmetrikus Michael-addícióiban is.²⁰



8. Ábra. Javasolt átmeneti állapotok izobutiraldehid (A) és etil-2-fluor-acetoacetát (B) Michael-addícióiban *N*-szubsztituált maleimidekre

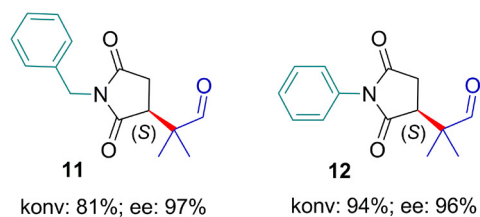
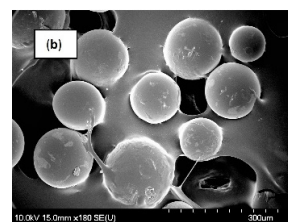
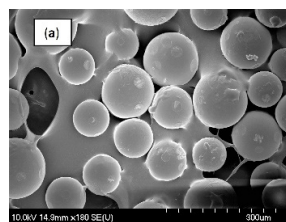
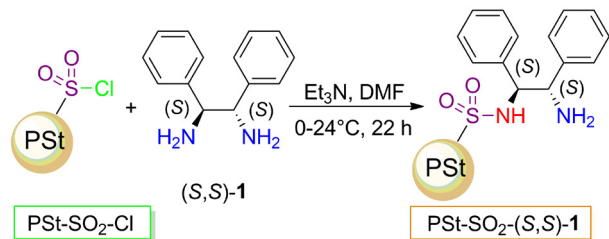
2.4. Heterogén királis katalizátorok előállítása optikailag tiszta 1,2-diaminok kovalens kötésével szilárd hordozóra

Királis 1,2-diaminokat egy egyszerű eljárással rögzítettünk szulfonamid-csoportokon keresztül szerves, illetve szervetlen hordozókra kovalens kötéssel (9. ábra). A módszer kereskedelemben elérhető hordozókon alapult, amelyek szulfonsav-klorid funkciós csoportokat tartalmaztak a felületen, így a hordozóra kötés a képződő szulfonsav-amid csoportokon keresztül történik és ezáltal a hidrogén-híd kötés kialakítására képes donor csoportok is létrejönnek a rögzítéssel egyidejűleg. A királis anyag rögzítését a hordozókra infravörös spektroszkópiával (IR) igazoltuk, míg a részecskék változását a reakciót követően pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) felvételekkel mutattuk ki.²¹ Az így kapott heterogén katalizátorok teljesítményét és újrahasználatosságát 9 és *N*-benzil- illetve *N*-fenil-maleimid reakcióiban vizsgáltuk. A kapott királis szilárd anyagok, mint például a PSt-SO₂-(*S,S*)-1 (9. ábra) amely (*S,S*)-1 polisztirol (PSt) gyantára történő rögzítésével készült, igen aktív és enantioszelektív heterogén katalizátoroknak bizonyultak, amelyekkel megközelítettük a homogén rendszerekben elérhető eredményeket. A katalizátor újrahasználatos, aktivitása csak kissé csökkent több egymást követő reakcióban. Ezek, az általunk előállított királis szilárd anyagok tudomásunk szerint az első heterogén diamin-vázú bifunkcionális enantioszelektív katalizátorok voltak, amelyeket aldehidek és maleimidek közötti aszimmetrikus konjugált addícióban eredményesen alkalmaztak.²¹

2.5. Heterogén enantioszelektív katalizátorok fejlesztése aminosavak adszorpciójával oxidok felületére

Természetes aminosavak könnyen hozzáférhető szervetlen oxidok (pl. laponit, bentonit, montmorillonit, SiO₂, réteges kettős hidroxidok, Ba(OH)₂, Al₂O₃) felületére történő adszorpciójával előállítottunk maleimidek enantioszelektív

Michael-addícióiban hatásos környezetbarát heterogén katalizátorokat. A katalitikus rendszert rendkívül előnyössé tette a megújuló forrásból származó oldószerek, a természetes kiralitásforrás és a könnyen előállítható, heterogén, újrahasznosítható katalizátor alkalmazása.²²

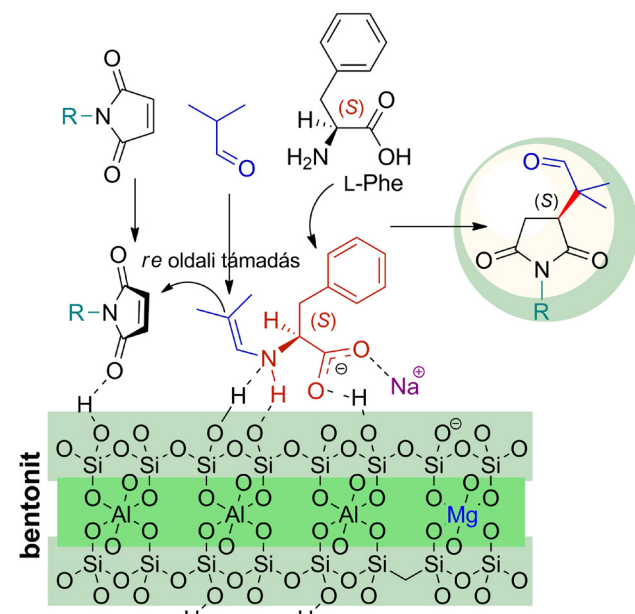
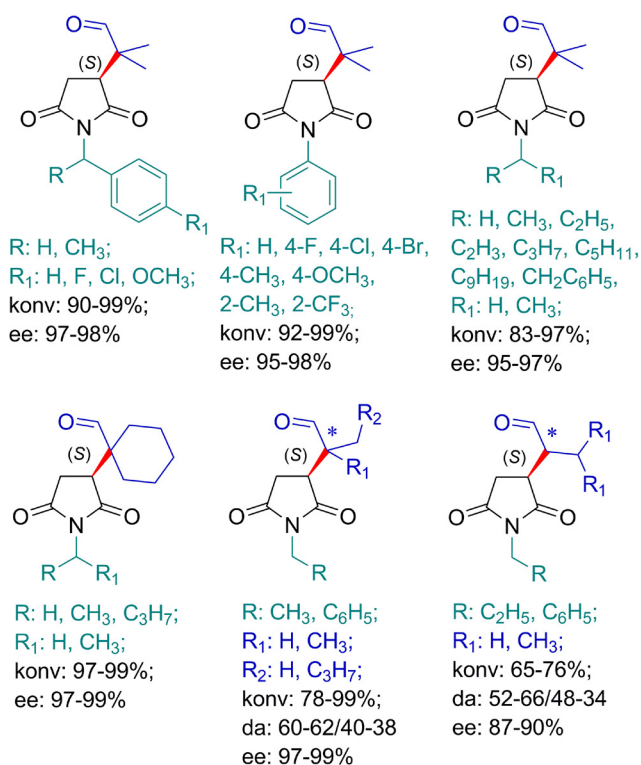


9. Ábra. (*S,S*)-1 rögzítése polisztirol gyantára kovalens kötéssel; a gyanta SEM képe rögzítés előtt (a) és után (b); a kapott heterogén katalizátorral elért eredmények 9 addíciójában *N*-benzil- és *N*-fenil-maleimidekre

Több α -aminosav is hatékonyan bizonyult királis katalizátor előállítására. Ugyan a legjobb eredményeket a természetes L-fenilalaninnal kaptuk, amely teljes átalakulást és kiemelkedő enantiomer felesleget eredményezett, más aminosavakból is, mint például L-triptofánból, L-valinból, L-leucinból, L-*tert*-leucinból, D-fenilglicinből készült katalizátorok is kiváló eredménnyel adták a Michael-terméket 9 és 10 reakciójában. Különböző szervetlen anyagokat tudunk sikeresen alkalmazni hordozóként. A reakciókörülmények optimalizálását két szervetlen szilárd anyag (bentonit és Al₂O₃), illetve két oldószer (diizopropil-éter és etil-acetát) használatával végeztük. A visszanyert heterogén királis katalizátorok aktívak maradtak többszöri felhasználást követően. Munkánk olyan környezetbarát és gazdaságos heterogén katalitikus rendszert eredményezett, amelyben számos aldehiddel kiváló eredményeket kaptunk változatos *N*-szubsztituált maleimidekre történő Michael-addícióban (10. ábra).²²

A szerves-szervetlen hibrid katalizátor működését számos vizsgálati módszer alkalmazásával derítettük fel. UV-Vis spektroszkópiás, termogravimetriás, XRD, FT-IR, Raman spektroszkópiás, valamint SEM mérésekből kiderült, hogy az aminosav felületi kristályokként vagy a rétegek közötti tér-

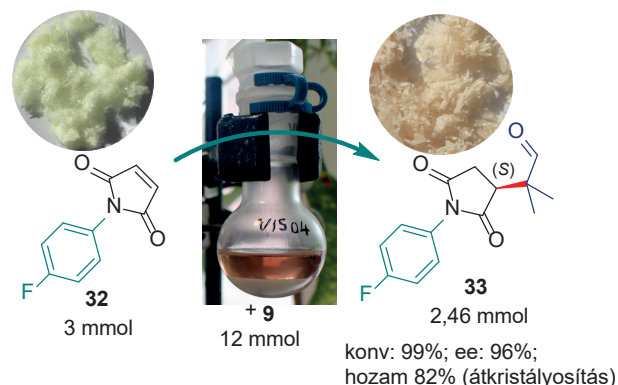
be rakódik le bentonit esetén, azonban a reakciókat nagy valószínűséggel a felületen adszorbeált királis anyag katalizálja, amit az Al_2O_3 alkalmazásával elért eredmények is alátámasztottak. A szerkezetvizsgálatok eredményei alapján arra következtettünk, hogy az aminosav-lerakódások a királis szerves vegyület utánpótlási forrásaiként működnek. A felületen adszorbeált aminosav énamint képez, amely kötést alakít ki az aktivált maleimiddel a felületen kialakuló átmeneti állapoton keresztül (10. ábra).²²



10. Ábra. Az L-fenilalanin bentonitra történő adszorpciójával kapott katalizátorral előállított termékek és a hibrid anyag felületén lejátszódó folyamatok szemléltetése

2.6. Királis szukcinimid-származékok nagyobb léptékben történő előállítása a kifejlesztett katalitikus rendszerekben

Az általunk kifejlesztett katalitikus rendszerek alkalmazhatóságát teszteltük nagyobb anyagmennyiségekkel. Az előállított (S,S)-3 katalizátor számos oldatfázisú méretnövelt reakcióban mutatott nagy aktivitást és közel optikailag tiszta terméket eredményezett (ee >99%). Ugyanakkor a bentonit és L-Phe alkalmazásával *in situ* előállított heterogén hibrid katalizátorral grammos mennyiségekben sikerült szukcinimid-származékokat előállítani és akár egy átkristályosítással tisztítani (33) (11. ábra). Mindkét katalitikus rendszer használata lehetővé tette a Michael-termékek kinyerését nagy mennyiségben a kis anyagmennyiségek használatával végzett sorozatmérésekkel megegyező hatásokkal. Munkánk eredményeként sikerült gyakorlatban alkalmazható, zöld, környezetbarát és gazdaságos katalitikus rendszereket kifejleszteni optikailag tiszta szukcinimidek hatékony előállítására.^{19,22}



11. Ábra. Méretnövelt reakció eredménye bentonitra adszorbeált L-fenilalanin katalizátor használatával

3. Kísérleti rész

A mérések kivitelezése 0,3 millimólos mennyiségekkel történt, üvegreaktorokban, mágneses kevertetéssel, szobahőmérsékleten vagy megfelelő hőmérsékletre állított olajfürdőbe merítve. A heterogén katalizátorokkal végzett reakciók egy részét rázógép használatával végeztük a részecsék töredezettségének elkerülése érdekében. A közegben oldódó katalizátorokat tartalmazó elegyekből extrakcióval nyertük ki a terméket, míg a heterogén katalizátorokat szűréssel vagy centrifugálással választottuk el a folyadékfázistól. A termékek analízise királis kapilláris kolonnával szerelt gázkromatográffal történt (GC-FID és GC-MSD). Az előállított Michael-termékeket oszlopkromatográfiával vagy átkristályosítással nyertük ki, melyek tisztaságát és szerkezetét ¹H- és ¹³C-NMR spektroszkópiával határoztuk meg. A királis diamin-származékokkal végzett mechanizmusvizsgálatokat ESI-MS és NMR mérésekkel végeztük. A királis diaminok hordozóhoz való kovalens kötését FT-IR spektroszkópiával ellenőriztük. Az adszorpcióval előállított heterogén katalizátorok szervesanyag-tartalmát UV-

Vis spektroszkópiával határoztuk meg. A szilárd anyagok további jellemzése FT-IR spektroszkópia, Raman spektroszkópia, termogravimetria, XRD és SEM módszerekkel történt.

4. Összefoglalás

A királis optikailag tiszta szukcinimid-származékok gyógyszeripari jelentősége miatt célunk volt számos *N*-szubsztituált maleimid-származék előállítás, majd ezekből enantiomertiszta termékek szintézise aszimmetrikus katalitikus eljárásokkal. Terveink szerint az irodalomban találhatóhoz képest hatékonyabb sztereoselektív katalitikus rendszerek fejlesztése új utakat nyithat környezetkímélőbb eljárások alkalmazása felé.

Jó hozammal előállítottunk királis C_2 -szimmetrikus diamionból bifunkciós (tio)foszforsav-amid-származékokat. Az 1,2-difeniletán-1,2-diamin tiofoszforsav-amid származéka egylépésben, jó hozammal állítható elő és kiemelkedő eredményeket, azaz közel optikailag tiszta termékeket adott izobutanal maleimid-származékokra történő aszimmetrikus Michael-addícióiban. A katalizátor alkalmazhatóságát kiterjesztettük más Michael-donorokra is, mint például más aldehidekre, ketonokra, β -ketoészterekre és egy β -diketonra. A tiofoszforsav-amid hatékony királis katalizátornak bizonyult egy α -fluor- β -ketoészter addíciójában, míg ciklusos β -ketoészterek kiváló diasztereoselektivitással adták a Michael-termékeket. Eredményeink alapján arra következtettünk, hogy a (tio)foszforsav-amid-származékokban található hidrogén-híd donor funkciós csoport hatékonyabb hidrogén-hídkötést alakít ki maleimidekkel a szulfonsav-amid-tartalmú származékokhoz képest. Ez a kölcsönhatás a sebesség növekedése mellett lehetővé tette az aktivált elektrofil kedvezőbb elrendeződését az átmeneti állapotban. Dikarbonil vegyületek addícióját tanulmányozva, NMR mérésekkel kimutattuk, hogy az énamin nukleofilítása határozza meg a C-C kötés kialakulásának sebességét. ESI-MS és NMR mérések kimutatták azt is, hogy az 1,3-dikarbonil nukleofilek reakciói is énamin-képződésen keresztül történnek. Megállapítottuk, hogy az utóbbi aszimmetrikus Michael-addíciók is hatékonyan katalizálhatók primer amin és hidrogén-híd donor csoporttal rendelkező bifunkciós organokatalizátorokkal.

A maleimidekre történő Michael-addíciók környezetbarát kivitelezésének céljára királis heterogén katalizátorokat fejlesztettünk ki. 1,2-Difeniletán-1,2-diamint szulfonsavamid-csoportokon keresztül kovalens kötéssel rögzítettünk hordozókra. FT-IR spektroszkópiával mutattuk ki a királis anyag megfelelő kötését a gyantára. Polisztirol hordozó felhasználásával kapott anyagok újrahasználható, igen aktív és enantioszelektív katalizátoroknak bizonyultak. Kifejlesztettünk egy környezetbarát és gazdaságos katalitikus rendszert, amely megújuló forrásból származó oldószerek, természetes kiralitásforrások és könnyen előállítható, heterogén katalizátorok használatára épül. Aldehidek *N*-szubsztituált maleimidekre történő Michael-

addíciójában szervesetlen-szerves hibrid anyagokat használtunk katalizátorként, melyeket primer aminosavak szervesetlen oxidok felületére történő adszorpciójával kaptunk. A legjobb eredményeket L-fenilalaninnal értük el, amely teljes átalakulást és kiemelkedő (akár 99%-os) enantiomer felesleget adott. Több szervesetlen anyagot alkalmaztunk sikeresen hordozóként, mint például oxidokat vagy réteges kationcserélő anyagokat. A katalitikus rendszer alkalmazását kibővítettük számos *N*-szubsztituált maleimid és aldehid reakciójára. A heterogén királis hibrid katalizátorok többször felhasználhatók. Kimutattuk, hogy az aminosav felületi kristályokként vagy a rétegek közötti térbe rakódik le, azonban a reakciókat a felületen monomolekuláris rétegeként adszorbeált királis vegyületek katalizálják, és a fent említett aminosav lerakódások a királis szerves vegyület utánpótlásának forrásaiként működnek. A kifejlesztett katalitikus rendszerben több királis szukcinimid-származékot grammos léptékben is előállítottunk.

Összefoglalva, munkánk során sikereket értünk el számos aszimmetrikus katalitikus rendszer fejlesztésében, amelyek alkalmasak gyógyszeripari intermediereként használható királis szukcinimidek kinyerésére nagy optikai tisztaságban. Reményeink szerint eredményeink segíthetnek más, optikailag tiszta finomvegyszer előállítását célzó, fenntartható és környezetbarát eljárás kifejlesztésében.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (OTKA K138871) és a Nemzeti Erőforrás Minisztérium (NTP-NFTÖ-19 és 20391-3/2018/FEKUSTRA) pályázatai támogatták.

Hivatkozások

1. *Catalytic Asymmetric Synthesis*; Ojima, I., Ed.; Third Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **2010**.
2. *Catalytic Asymmetric Synthesis*; Akiyama, T.; Ojima, I., Eds.; Fourth Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **2022**.
3. *Comprehensive Enantioselective Organocatalysis, Catalysts, Reactions, and Applications*; Dalko, P. I., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, **2013**.
4. *Catalytic Asymmetric Conjugate Reactions*; Córdova, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, **2010**.
5. *Organocatalytic Enantioselective Conjugate Addition Reactions: A Powerful Tool for the Stereocontrolled Synthesis of Complex Molecules*; Vicario, J. L.; Badía, D.; Carrillo, L.; Reyes, E., Eds.; RSC Publ., RSC Catalysis Series No. 5, Cambridge, **2010**.
6. Yoakim, C.; Goudreau, N.; McGibbon, G. A.; O'Meara, J.; White, P. W.; Ogilvie, W. W. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 3427–3444.
<https://doi.org/10.1002/hlca.200390287>
7. Ahmad, S.; Mahnashi, M. H.; Alyami, B. A.; Alqahtani, Y. S.; Ullah, F.; Ayaz, M.; Tariq, M.; Sadiq, A.; Rashid, U. *Drug Des. Dev. Ther.* **2021**, *15*, 1299–1313.
<https://doi.org/10.2147/DDDT.S292826>
8. Chauchan, P.; Kaur, J.; Chimni, S. S. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 328–346.
<https://doi.org/10.1002/asia.201200684>

9. Bartoli, G.; Bosco, M.; Carlone, A.; Cavalli, A.; Locatelli, M.; Mazzanti, A.; Ricci, P.; Sambri, L.; Melchiorre, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4966–4970. <https://doi.org/10.1002/anie.200600370>
10. Zhao, G.-L.; Xu, Y.; Sundén, H.; Eriksson, L.; Sayah, M.; Córdova, A. *Chem. Commun.* **2007**, 734–735. <https://doi.org/10.1039/B614962F>
11. Yu, F.; Sun, X.; Jin, Z.; Wen, S.; Liang, X.; Xe, J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4589–4591. <https://doi.org/10.1039/c0cc00774a>
12. Yu, F.; Jin, Z.; Huang, H.; Ye, T.; Liang, X.; Ye, J. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4767–4774. <https://doi.org/10.1039/c0ob00154f>
13. Grünenfelder, C. E.; Kisunzu, J. K.; Wennemers, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8571–8574. <https://doi.org/10.1002/anie.201602230>
14. Nugent, T. C.; Sadiq, A.; Bibi, A.; Heine, T.; Zeonjuk, L. L.; Vankova, N.; Bassil, B. S. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4088–4098. <https://doi.org/10.1002/chem.201103005>
15. Kokotos, C. G. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2406–2409. <https://doi.org/10.1021/ol4008662>
16. Szöllösi, Gy. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 389–422. <https://doi.org/10.1039/C7CY01671A>
17. Szöllösi, Gy.; Gombkötő, D.; Mogyorós, A. Zs.; Fülöp, F. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 1992–2004. <https://doi.org/10.1002/adsc.201701627>
18. Landeros, J. M.; Cruz-Hernández, C.; Juaristi, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 5117–5126. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100877>
19. Kozma, V.; Fülöp, F.; Szöllösi, Gy. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2444–2458. <https://doi.org/10.1002/adsc.202000335>
20. Kozma, V.; Szöllösi, Gy. *Mol. Catal.* **2022**, *518*, 112089. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112089>
21. Szöllösi, Gy.; Kozma, V. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4362–4368. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800919>
22. Kozma, V.; Szöllösi, Gy. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 4709–4726. <https://doi.org/10.1039/D2CY00545J>

Application of new catalytic systems in asymmetric Michael additions to maleimides

Asymmetric catalytic processes are convenient methods for preparing optically pure chiral compounds. Due to the pharmaceutical importance of chiral succinimides, we aimed to prepare a number of *N*-substituted maleimide derivatives and to use them in the synthesis of these chiral building blocks by asymmetric catalytic Michael additions. We planned the development of novel efficient catalytic systems, focusing also on the sustainability and environmental impact of the processes.

We have synthesized bifunctional mono-(thio)phosphoric amide derivatives from optically pure C_2 -symmetric diamines in good yields. A thiophosphoric amide derivative of 1,2-diphenylethane-1,2-diamine was prepared in one step and gave excellent results, *i.e.* near optically pure products, in Michael additions of isobutyraldehyde to maleimide derivatives. These results surpassed those obtained by the sulfonic acid amides of the same chiral diamines. We have extended the applicability of the catalyst to other Michael donors such as other aldehydes, ketones, β -ketoesters and a β -diketone. Reactions of ketones and maleimides required the addition of water and acids to accelerate the formation of the enamine intermediate. Under such conditions the corresponding chiral adducts could be obtained in good yields and high enantioselectivity. The results obtained also showed that the thiophosphoric amide was a very efficient organocatalyst for the addition of an α -fluoro- β -ketoester to maleimides, moreover, cyclic β -ketoesters also gave Michael adducts with excellent diastereoselectivities and similarly high enantioselectivities. Based on our results, it was concluded that the hydrogen donor functional group in (thio)phosphoric amide derivatives forms a weaker hydrogen bond with maleimides compared to sulfonic amide derivatives, which provides a more efficient interaction, resulting in higher conversions with thiophosphoramides, compared to the corresponding sulfonamides. In addition to the increase in rate, this interaction allows a more favourable arrangement of the activated electrophile in the transition state, leading to higher enantioselectivities as well. These additions are known to take place via an enamine intermediate, the formation and the transformation of this have been confirmed by ESI-MS measurements. We have shown by NMR measurements that the nucleophilicity of the enamine formed with dicarbonyl compounds determines the rate of C-C bond formation, well-illustrated by the relative

amount of adducts bound to the catalyst determined by ESI-MS studies. Thus, ESI-MS and NMR measurements showed that the reactions of 1,3-dicarbonyl nucleophiles also occur via enamine formation. An important observation of our studies was that the latter asymmetric Michael additions could be efficiently catalysed by bifunctional organocatalysts bearing a primary amine and a hydrogen-bond donor group, which has not been reported previously in reactions of *N*-substituted maleimide acceptors.

We have also developed novel heterogeneous catalytic systems for the environmentally friendly Michael additions to maleimides. Optically pure 1,2-diphenylethane-1,2-diamine was attached to organic or inorganic supports through sulfonamide hydrogen-bond donor groups by covalent bonding. FT-IR spectroscopy was used to evidence bonding of the chiral material to resins. The performance and reusability of the resulting heterogeneous chiral catalysts were investigated in the reaction of isobutyraldehyde with *N*-benzyl- and *N*-phenyl-maleimide. The chiral solids obtained using polystyrene supports were found to be highly active and enantioselective heterogeneous catalysts, approaching the results obtained with soluble sulfonamide organocatalysts. The heterogeneous catalysts were reusable providing high (up to 97%) enantiomer excesses upon reuse. These chiral solids were the first heterogeneous diamine-type bifunctional enantioselective catalysts used in the asymmetric addition of aldehydes to maleimides.

For the same purpose, we also aimed at developing an environmentally friendly and economical catalytic system based on the use of solvents from renewable sources, natural chiral compounds and easily obtainable heterogeneous catalysts. To this end, we have investigated the asymmetric Michael addition of aldehydes to *N*-substituted maleimides catalysed by inorganic-organic hybrid materials obtained by adsorption of primary amino acids on the surface of various inorganic oxides. Several amino acids afforded efficient chiral catalysts, the best results were obtained with natural L-phenylalanine, which gave complete conversion and outstanding (up to 99%) enantiomeric excesses. Interestingly, we could use successfully a wide variety of inorganic materials as supports, such as oxides or layered cation-exchanger clays. The scope of the catalytic system was extended to the reaction of a large number of *N*-substituted maleimides and aldehydes. Our

studies have shown that these heterogeneous chiral hybrid materials are efficiently reusable. In addition to adsorption experiments followed by UV-Vis spectroscopy, the chiral solids were investigated by thermogravimetry, XRD, FT-IR and Raman spectroscopy, and SEM. We have shown that the amino acid is deposited as surface crystallites or in the interlayer space of the solid, however, the chiral compounds adsorbed as monolayer on the surface catalyse the reactions, and the aforementioned deposits are a continuous source of chiral organic compound supply. The synthetic value of the developed catalytic system was demonstrated by the

preparation of several chiral succinimide derivatives at gram-scale, which could be purified by simple crystallization.

In summary, our work has led to successful development of a number of asymmetric catalytic systems that have enabled the production of chiral succinimides of high optical purities, which can be used as valuable pharmaceutical intermediates. In addition, the results obtained may help the development of other efficient processes for the production of diverse, high-value added optically pure chemicals.

Exo-glikál származékok átalakításainak a vizsgálata: tioladdíciós és cikloaddíciós reakciók*

JÓZSEF János, SOMSAK László, JUHÁSZ László**

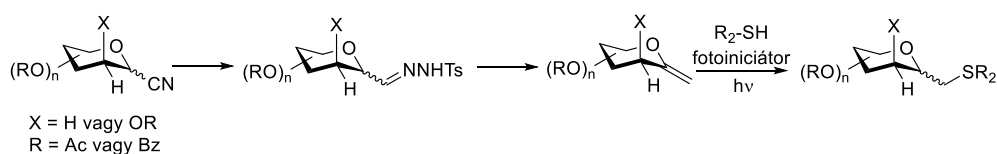
Debreceni Egyetem, Szerves Kémiai Tanszék; Kémiai Glikobiológiai Kutatócsoport,
Egyetem tér 1. 4032, Debrecen, Hungary

1. Bevezetés

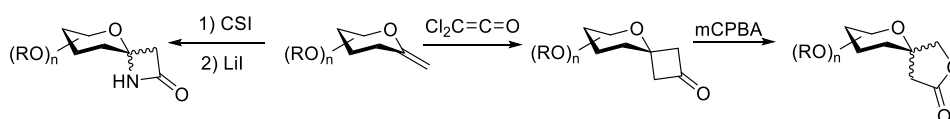
A szénhidrátok a legnagyobb mennyiségben előforduló vegyületek a Földön, jelen vannak valamennyi élő szervezetben, szerepük kulcsfontosságú számos biológiai folyamatban.^{1,2} Vázanyag és tartaléktápanyag funkciójukon túl, a peptidekkel, fehérjékkel és lipidekkel összekapcsolódott konjugátumaik megtalálhatók szinte valamennyi élő sejtben és a sejtfelszínen, ezért fontos résztvevői számos fiziológiai és patológiai folyamatnak. A glikokonjugátumok szerkezetének és biológiai szerepének felderítéséhez tiszta és homogén összetételű glikánokra van szükség, melyek kinyerése természetes forrásból meglehetősen nehézkes, mivel gyakran kis koncentrációban és mikroheterogén formában vannak jelen, de izolálásukat a glikozidos kötés savas és enzim hidrolízissel szemben mutatott csekély stabilitása is nehezíti. Kedvezőtlen farmakokinetikai sajátosságai miatt ezen természetes származékoknak a gyógyszerként történő közvetlen felhasználása sem egyszerű. A vizsgálatokhoz és a gyógyszertervezésekhez szükség van tehát ezeknek a

természetes származékoknak, illetve az ezek szerkezetét és/vagy biológiai sajátosságait utánzó vegyületeknek, az ún. glikomimetikumoknak a szintézisére, amelyek az említett hátrányokkal nem rendelkeznek.^{3,4}

Kutatómunkánk ilyen kedvező sajátosságokkal bíró, új típusú szénhidrát-mimetikumok szintézismódszereinek kidolgozására irányult, reaktív és változatos módon funkcionálizálható kettős kötással rendelkező *exo*-glikál származékokból kiindulva. Célul tűztük ki a 2-dezoxi-*exo*-glikálok, valamint *exo*-mannál származékok tioladdíciós reakcióinak vizsgálatát, ugyanis korábbi eredményeink alapján^{5,6} ezen átalakítások lehetőséget adhatnak a nehezen hozzáférhető 2-dezoxi- β -, valamint β -D-*manno*-konfigurációjú vegyületek kialakítására (1. ábra). Vizsgálni kívántuk továbbá az acil-védett *exo*-glikál származékok és diklór-ketén, valamint klórszulfonil-izocianát között végbemenő [2+2]-típusú cikloaddíciós reakciókat is, mivel az irodalmi előzmények alapján⁷⁻¹¹ ezek az átalakítások szintetikus szempontból értékes spirociklusos vegyületekhez vezethetnek (2. ábra).



1. Ábra. Per-*O*-acilezett 2-dezoxi *exo*-glikálok előállításának és gyökös tioladdíciós reakciójuknak a tervezett sémája



2. Ábra. *Exo*-glikálok [2+2] típusú cikloaddíciós reakcióinak, valamint a keletkező spiro származékok továbbalakításának terve

* József János PhD értekezéséhez kapcsolódó tézisfüzet alapján készült.

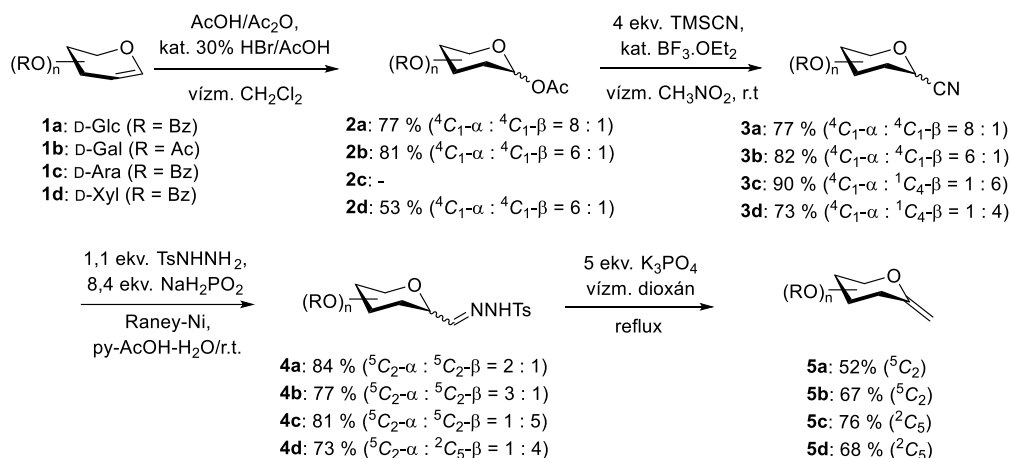
** Tel.: +36 52 512 900/22464, e-mail: juhasz.laszlo@science.unideb.hu

2. Eredmények

2.1. A 2-dezoxi-*exo*-glikálok és prekursoraik előállítása

Az **5a-d** 2-dezoxi-*exo*-glikálok előállítására a kutatócsoportunkban korábban kidolgozott módszert alkalmaztuk.¹²⁻¹³ A **2a-d** per-*O*-acilezett 2-dezoxi-glikopiranozil acetátokat a

megfelelő *endo*-glikálok (**1a-d**) ecetsav addíciójával nyertük, melyekből a **3a-d** glikopiranozil-cianidokon keresztül állítottuk elő a **4a-d** anhidro-aldóz-tozilhidrazonokat, majd ezen vegyületek Bamford-Stevens típusú reakciójával kaptuk az **5a-d** *exo*-glikálokat. NMR módszerekkel sikeresen meghatároztuk valamennyi előállított vegyület konfigurációját és konformációját (3. ábra).



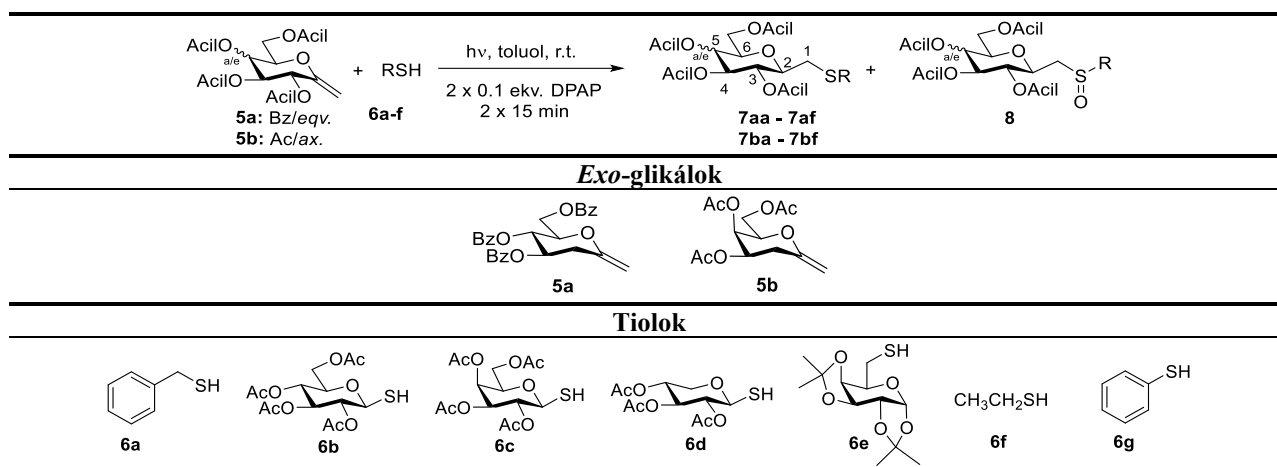
3. Ábra. A 2-dezoxi-*exo*-glikálok szintézise

2.2. A 2-dezoxi-*exo*-glikálok fényiniciált tioladdíciós reakcióinak vizsgálata

Az **5a-d** glikálokat 2-fenil-2,2-dimetoxiacetofenon (DPAP) fotoiniciátor jelenlétében, UV-fénnyel történő besugárzás ($\lambda_{\text{max}} = 365$ nm) mellett toluolban reagáltattuk a **6a-g** tiolokkal, mely reakciók 42% – 76%-os hozammal, teljes regio- és magas diasztereoselektivitás mellett szolgál-

tatták a várt **7a-d**, **9** és **10** 2-dezoxi-glikopiranozilmetil-szulfidokat (1. táblázat). Az **5a** 2-dezoxi-*exo*-glükál és az **5b** 2-dezoxi-*exo*-galaktál esetében kizárólag a β-anomer konfigurációjú, ⁵C₂ konformációjú származékokat izoláltuk. Néhány esetben, kis mennyiségben a **8** szulfoxid melléktermék képződését is tapasztaltuk (3% - 8%), azonban ezek képződése inert-atmoszféra (Ar) alkalmazásával elkerülhető volt.

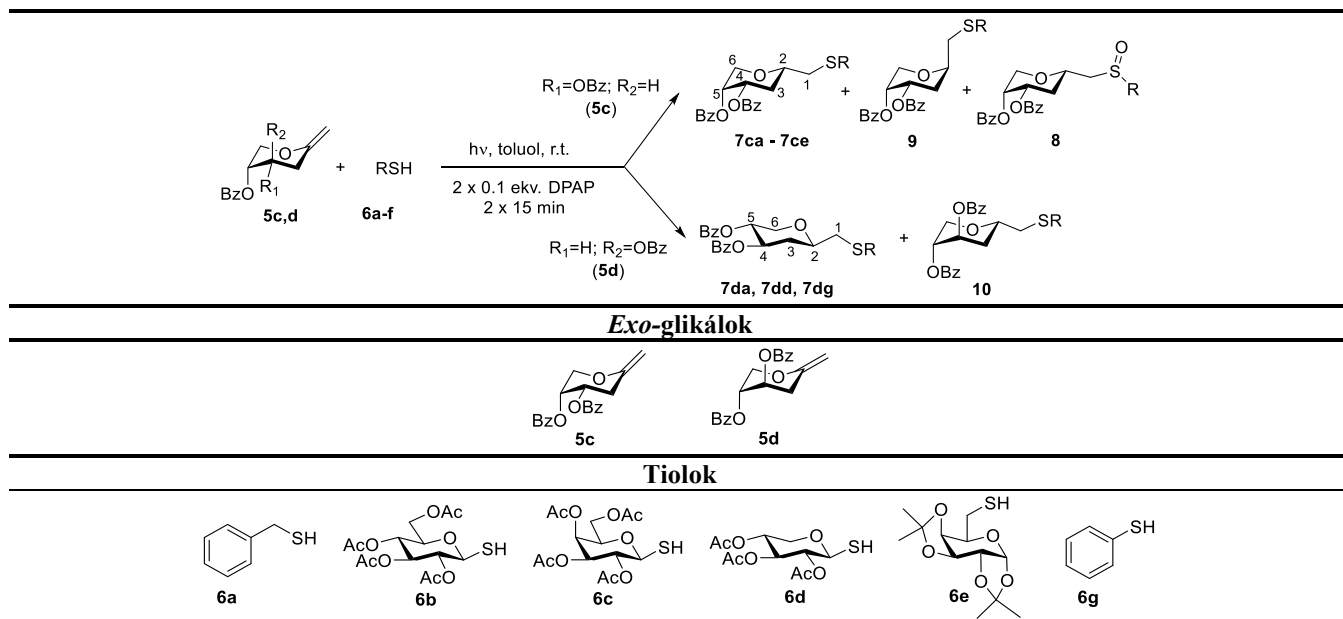
1. Táblázat. Az **5a** és az **5b** glikálok tioladdíciós reakciói



A „flexibilisebb” konformációjú **5c** és **5d** származékok esetében csak részleges diasztereoselektivitást tapasztaltunk, a **5c** 2-dezoxi-*exo*-arabinálból mindkét $^2C_5$ konformációjú anomer (**7c** és **9**) képződött közepes – jó összhozammal (35 % - 67 %), míg az **5d** 2-dezoxi-*exo*-xilál esetében a β -D- $(^5C_2)$ (**7d**) és az α -D- $(^2C_5)$ (**10**) származékokat is izoláltuk (**7d** és **10** összhozamai: 70 % - 90 %) (2. táblázat).

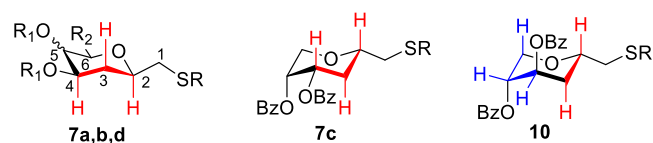
Megfigyeltük továbbá, hogy inert atmoszféra hiányában kis mennyiségű szulfoxid (**8**) melléktermék képződött. Az irodalmi előzmények alapján^{14, 15} vizsgáltuk néhány esetben a hűtés hatását a reakcióra (-78°C), azonban ez sem a termékarányt, sem pedig a reakciók hozamát nem befolyásolta jelentősen.

2. Táblázat. Az **5c** 2-dezoxi-*exo*-arabinál és az **5d** 2-dezoxi-*exo*-xilál tioladdíciós reakciói



Sikeresen meghatároztuk az előállított vegyületek konformációját és konfigurációját a származékok $^1\text{H-NMR}$ spektrumából mért $^3J_{\text{H,H}}$ csatolási állandók alapján. A **7a,b** és **d** vegyületek esetében a $\text{H-3}_{\text{ax}} - \text{H-2}$ és $\text{H-3}_{\text{ax}} - \text{H-4}$ protonok között mért vicinális csatolási állandók 11 Hz körüli értéke bizonyította az $^5C_2$ konformációt és a formális β -anomer konfigurációt. A **7c** származékok esetében a kloroformban mért spektrumok nagy jelátfedést mutattak, azonban d_6 -benzolban felvéve a spektrumokat a jelek elkülönülése lehetővé tette a cukorgyűrű $^2C_5$ konformációjának és α -D pseudoanomer konfigurációjának meghatározását.

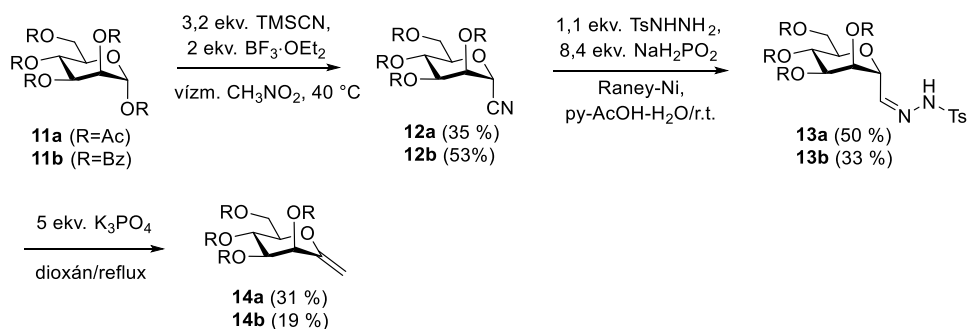
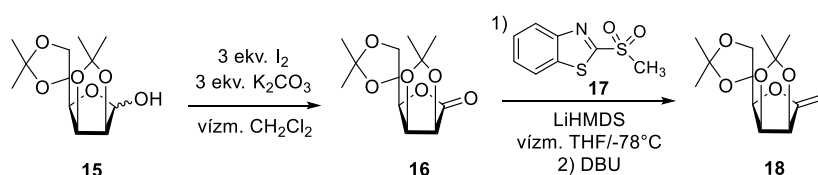
A **9** minor komponensek multiplettjei jelentősen átfedtek a főkomponensek (**7c**) jelével, azonban néhány elkülönülő jel segítségével sikerült igazolnunk a főtermékkel azonos gyűrű-konformációt. A **10** tioladduktok $^2C_5$ konformációját és α -D konfigurációját a $\text{H-3}_{\text{ax}} - \text{H-2}$ protonok között mérhető nagy (11,5 Hz-es), valamint a $\text{H-3}_{\text{ax}} - \text{H-4}$, $\text{H-4} - \text{H-5}$ és $\text{H-5} - \text{H-6}_{\text{ax}}$ hidrogének közötti kis ($1\text{ Hz} < J < 6\text{ Hz}$) csatolási állandókkal igazoltuk (4. ábra).¹⁶



4. Ábra. A tioladdíciós termékek szerkezetigazolása

2.3. Exo-mannál származékok szintézise és tioladdíciós reakcióinak vizsgálata

Sikeresen megvalósítottuk a **14a,b** per-*O*-acilezett *exo*-mannálok, valamint a **18** izopropilidén védett furanoid *exo*-mannál szintézisét. Az előbbi származékokat szintén a megfelelő cianidokból (**12a,b**) kiindulva, anhidro-aldóz-tozilhidrazonokon (**13a,b**) keresztül nyertük (5. ábra), míg az utóbbit a **15** laktol oxidációjával előállított **16** lakton módosított Julia-Kocienski reakciójával állítottuk elő (6. ábra).

5. Ábra. A 14a,b *exo*-mannál származékok szintézise6. Ábra. A 18 *exo*-mannál származékok szintézise

Tanulmányoztuk a 14a,b, 18, 19,¹⁷ *exo*-mannál származékok fényiniciált tioladdíciós reakcióját. A 14a,b glikálok a 6a-e tiolokkal szobahőmérsékleten is jó hozamokkal (51 % - 79 %), regio- és diasztereoselektíven szolgáltatták a várt származékokat (20), míg benzoltiolal (6g) végezve a

reakciót csak – 78 °C – on sikerült átalakulást elérni. A 19 per-*O*-benzilezett *exo*-mannál esetében szobahőmérsékleten és – 78 °C – on egyaránt minimális konverziót és a védőcsoportok sérülését tapasztaltuk (3. táblázat).

3. Táblázat. Piranoid *exo*-mannál származékok fényiniciált tioladdíciós reakciói

Reaction scheme showing the photoinitiated thiol addition of 14a,b; 19 to a thiol (RSH) in toluene at room temperature, catalyzed by DPAP, to form products 20 and 21.

14a,b; 19 + RSH $\xrightarrow[2 \times 0,1 \text{ ekv. DPAP}]{h\nu, \text{ toluol, r.t.}}$ 20 + 21

2 x 15 min

Exo-glikálok

14a

14b

19

Tiolok

6a

6b

6c

6d

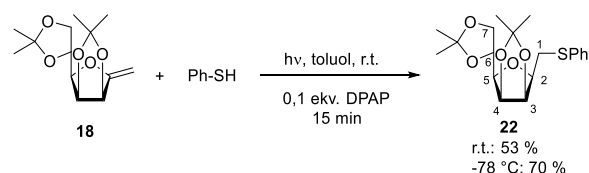
6e

6g

Szelektív NOE mérésekkel igazoltuk a 20 tioladduktok pseudo-anomer konfigurációját, a H-2_{ax}, H-4_{ax} és H-6_{ax} protonok között fellépő korreláció alapján, ami a szénhidrát-gyűrű ⁵C₂ konformációját is megerősítette. Levegő jelenlétében végezve az addíciós reakciókat, két esetben kis mennyiségű szulfoxid melléktermék (21ad és 21bd) képződését is tapasztaltuk.

Vizsgáltuk a 18 furanóz gyűrűs *exo*-mannál származék reakcióját benzoltiolal szobahőmérsékleten és – 78 °C – on

is, és megállapítottuk, hogy a szobahőmérsékletű átalakuláshoz képest alacsony hőmérsékleten a várt termék (22) gyorsabban és jobb hozammal képződött (6. ábra).¹⁸

6. Ábra. A 18 furanóz gyűrűs *exo*-mannál reakciója benzoltiolal

2.4. Per-*O*-acilezett *exo*-glikál származékok [2+2]-típusú cikloaddíciós reakcióinak vizsgálata

2.4.1. Addíciók klórszulfonil-izocianáttal

Megvizsgáltuk a **23**, **27** és **31** per-*O*-acilezett *exo*-glikálok [2+2]-típusú cikloaddíciós reakcióját klórszulfonil-izocianáttal. A **23** *exo*-galaktál és a **27** *exo*-glükál esetében vizsgáltuk a reakciók hőmérséklet függését. A **23** *exo*-galaktál reakciójában a várt spiro- β -laktámok közül mindkét anomert izoláltuk ((1'*S*)/(1'*R*)-**24**) a **25a,b** és **26** nyílt láncú származékok mellett, míg a **27** *exo*-glükálból csak az (1'*S*)-**28** spiro-vegyületet és a **29**, **30** amidokat nyertük. Megállapítottuk, hogy a hőmérsékletet csökkentve a reakcióidő növekszik ugyan, de a nyílt láncú származékok mennyisége csökken, és a várt spiro-vegyületek jobb hozamban képződnek. A **31** per-*O*-acetilezett *exo*-glükált

-40 °C – on reagáltatva a klórszulfonil-izocianáttal szintén mindkét spiro- β -laktám ((1'*S*)/1'*R*)-**32**) származék és a **33** ulozonsavamid is képződött (4. táblázat).

Azt, hogy a várt **24**, **28** és **32** spiro-laktám regioizomerek keletkeztek HMBC mérésekkel igazoltuk, mivel ezekben a származékokban a szénhidrát gyűrű H-2' protonja csak a laktám gyűrű C-3 atomjával ad keresztcúscot. Az egyes anomereket a H-2' és C-3 atomok között mért háromkötéses proton-szén csatolási állandók meghatározásával azonosítottuk, melyeket HSQMBC mérésekkel felvett spektrumokból határoztunk meg ($^3J_{\text{H-2',C-3}}$: (1'*S*)-**24**: 2.2 Hz; (1'*S*)-**28**: 2.3 Hz; (1'*S*)-**32**: 2.3 Hz; (1'*R*)-**24**: 3.7 Hz; (1'*R*)-**32**: 3.7 Hz). A **29** és **33** vegyületek anomer konfigurációjának igazolását NOE mérésekkel végeztük a H-4 és H-2 hidrogének között fellépő térbeli korreláció alapján.

4. Táblázat. *Exo*-glikál származékok reakciója klórszulfonil-izocianáttal

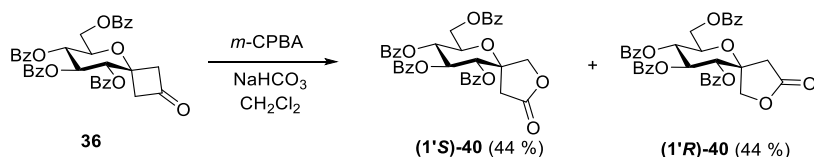
23 (D-Gal, R=Ac) 27 (D-Glc, R=Bz) 31 (D-Glc, R=Ac)	1) 4 ekv. CSI 2 ekv. K ₂ CO ₃ vízm. toluol 2) 5 ekv. Lil Et ₂ O -78 °C → 0 °C	(1' <i>S</i>)- 24 (D-Gal, R=Ac) (1' <i>S</i>)- 28 (D-Glc, R=Bz) (1' <i>S</i>)- 32 (D-Gal, R=Ac)	(1' <i>R</i>)- 24 (D-Gal, R=Ac) (1' <i>R</i>)- 28 (D-Glc, R=Bz) (1' <i>R</i>)- 32 (D-Gal, R=Ac)	25a (D-Gal, R=Ac; X=OH, Y=NH ₂) 25b (D-Gal, R=Ac; X=NH ₂ , Y=OH) 29 (D-Glc, R=Bz; X=OH, Y=NH ₂) 33 (D-Glc, R=Ac; X=OH, Y=NH ₂)	26 (D-Gal, R=Ac) 30 (D-Glc, R=Bz)
<i>Exo</i> -glikál	T (°C)	Hozam (%)			
		(1' <i>S</i>)- 24	(1' <i>R</i>)- 24	25a,b	26
23	0	12	-	8	30
	-20	19	-	8	25
	-40	16	4	3	17
	-78	32	16	15	8
27		(1' <i>S</i>)- 28	(1' <i>R</i>)- 28	29	30
	r.t.	21	-	20	24
	0	42	-	-	15
	-20	20	-	8	8
	-40	14	-	-	13
	-78	minimális konverzió			
31		(1' <i>S</i>)- 32	(1' <i>R</i>)- 32	33	
	-40	10	7	7	

2.4.1. Addíciók diklór-keténnel

Triklóracetil-kloridból redukzív körülmények között *in situ* előállított diklór-keténnel reagáltattuk az **5a**, **23**, **27** glikálokat. A **23** és **27** származékok esetében a **34**, **35** és **38** spiro-monoklór-ciklobutanonokat kaptuk a második redukatív dehalogénezési lépés után is, míg a 2-dezoxi-*exo*-glükálból (**5a**) a várt **37** spiro-ciklobutanon képződött. A **34**, **35** és a **38** származékokat előzetesen aktivált cink-porral ecetsav jelenlétében sikeresen átalakítottuk a **36** és **39** célvegyületekké (5. táblázat).

A **36**, **37**, **39** regioizomerek képződését HMBC mérésekkel felvett spektrumok elemzésével igazoltuk a H-2', C-1 és C-3 atomok között fellépő keresztcsúcsok alapján, míg a **34**, **35**, **38** főtermékként képződő diasztereomerek esetében a monoklór-ciklobutanon gyűrűben található hidrogének és a szénhidrát egység egyes hidrogén-atomjai között fellépő térbeli korreláció a spiro szénatom és a ciklobutanon gyűrűben található sztereogén-centrum konfigurációjának a meghatározását is lehetővé tette.

Megvalósítottuk a **36** spiro-ciklobutanon Baeyer-Villiger oxidációját az (1'*S*)/(1'*R*)-**40** laktonokká, melyeket preparatív HPLC segítségével sikeresen elválasztottunk egymástól (7. ábra).¹⁹



7. Ábra. A **36** spiro-ciklobutanon Baeyer-Villiger oxidációs reakciója

5. Táblázat. *Exo*-glikál származékok reakciója diklór-keténnel

<i>Exo</i> -glikál	Termékek		
27	(1 <i>S</i>)/(1 <i>R</i>)- 34 (18 %, 1 <i>S</i> :1 <i>R</i> =4:1)	(1 <i>S</i>)/(1 <i>R</i>)- 35 (35 %, 1 <i>S</i> :1 <i>R</i> =5:1)	36 (45 %)
	n.d.		
5a			
23	(1 <i>S</i>)/(1 <i>R</i>)- 38 (20 %, 1 <i>S</i> :1 <i>R</i> =1:5)		39 (65 %)

3. Összefoglalás

Munkánk során *exo*-glikál származékok tioladdíciós, valamint [2+2]-típusú cikloaddíciós reakciójával, új típusú C-glikozil mimetikumok szelektív szintézisét valósítottuk meg. Az előállított vegyületeink várhatóan a természetes származékoknál nagyobb hidrolitikus és enzimatisz stabilitással rendelkeznek, így felhasználhatók lesznek biológiai vizsgálatokhoz. D-Glükózból, D-galaktozból, D-arabinózból és D-xilózból kiindulva az irodalomban ismeretlen per-*O*-acilezett 2-dezoxi-*exo*-glikálokat, valamint D-mannózból kiindulva per-*O*-acilezett *exo*-mannál származékokat állítottunk elő, majd vizsgáltuk ezen vegyületek fényindított tioladdíciós reakcióját alifás-, aromás, valamint szénhidrát-tiolokkal, mely reakciók közepes – jó hozamban, teljes regio- és magas diasztereoszerektivitással szolgáltatták az előállítani kívánt C-(2-dezoxi-β-D-glikopiranozil) metil- és C-β-D-mannoizilmetil-szulfidokat.

Exo-glikálok és klórszulfonil-izocianát, valamint diklór-ke-tén [2+2]-típusú cikloaddíciós reakciójával glükó- és galaktopiranozilidén spiro-β-laktám és spiro-ciklobutanon származékokat állítottunk elő. Kísérleteket hajtottunk végre a per-*O*-benzoilezett glükopiranozilidén spiro-ciklobutanon továbbalakítására Baeyer-Villiger oxidációs reakcióban.

Az alkalmazott szintézismódszerek, valamint az előállított vegyületek új, alternatív lehetőséget adhatnak biológiaiilag aktív vegyületek szintézisére is.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti a DE Szerves Kémiai Tanszék Kémiai Glikobiológiai Kutatócsoport valamennyi tagját a kutatómunkában nyújtott segítségért. A tömegspektrometriai mérésekért Dr. Kiss Attilának és Dr. Gáspár Attilának, az NMR mérésekért, és a szerkezetfelderítésben nyújtott segítségért Prof. Dr. Kövér Katalinnak[†] és Tóthné Dr. Illyés Tünde Zitának jár a köszönet. Az IR és az optikai forgatóképesség méréseket Tóth László és Dr. Kónya-Ábrahám Anita végezte el, amiért itt mondunk köszönetet. A kutatás a GINOP-2.3.2.-15-2016-00008 és a GINOP-2.3.3-15-2016-00004 számú projektek keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap, valamint a Nemzeti, Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) FK128766 számú pályázat támogatásával valósult meg.

Hivatkozások

- Varki, A., Biological roles of oligosaccharides: all of the theories are correct. *Glycobiol.* **1993**, *3*, 97-130. <https://doi.org/10.1093/glycob/3.2.97>
- Varki, A., Biological roles of glycans. *Glycobiol.* **2017**, *27* (1), 3-49. <https://doi.org/10.1093/glycob/cww086>
- Cipolla, L.; La Ferla, B.; Airolidi, C.; Zona, C.; Orsato, A.; Shaikh, N.; Russo, L.; Nicotra, F., Carbohydrate mimetics and scaffolds: sweet spots in medicinal chemistry. *Future Med Chem* **2010**, *2* (4), 587-99. <https://doi.org/10.4155/fmc.10.8>
- Ernst, B.; Magnani, J. L., From carbohydrate leads to glycomimetic drugs. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2009**, *8* (8), 661-677. <https://doi.org/10.1038/nrd2852>
- Lázár, L.; Csávás, M.; Tóth, M.; Somsák, L.; Borbás, A., Thio-click approach to the synthesis of stable glycomimetics. *Chem. Pap.* **2015**, *69*, 889-895. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0085>
- József, J.; Juhász, L.; Illyés, T. Z.; Csávás, M.; Borbás, A.; Somsák, L., Photoinitiated hydrothiolation of pyranoid *exo*-glycols: the D-galacto and D-xylo cases. *Carbohydr. Res.* **2015**, *413*, 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.05.008>
- Chmielewski, M.; Kałuża, Z.; Furman, B., Stereocontrolled synthesis of 1-oxabicyclic β-lactam antibiotics via [2 + 2] cycloaddition of isocyanates to sugar vinyl ethers. *Chem. Commun.* **1996**, (24), 2689-2696. <https://doi.org/10.1039/CC9960002689>
- Redlich, H.; Lenfers, J. B.; Kopf, J., Chiral Cyclobutanones by [2 + 2]-Cycloaddition of Dichloroketene to Carbohydrate Enol Ethers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28* (6), 777-778. <https://doi.org/10.1002/anie.198907771>
- Hanna, I.; Pan, J.; Lallemand, J.-Y., Optically Active Cyclobutanones from Glycols: Preparation and Regioselective Cleavage. *Synlett* **1991**, *1991* (07), 511-512. <https://doi.org/10.1055/s-1991-20782>
- Oh, J.; Lee, C. R.; Chun, K. H., A one-pot convenient procedure for the synthesis of C-glycoside via cycloaddition of dichloroketene to glycol and dechlorination of the cycloadduct. *Synth. Commun.* **2002**, *32* (15), 2349-2353. <https://doi.org/10.1081/SCC-120006005>
- Umbreen, S.; Linker, T., Simple Synthesis of Conformationally Fixed Glycosamine Analogues by Beckmann Rearrangement at the Carbohydrate Ring. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (20), 7340-7344. <https://doi.org/10.1002/chem.201406546>
- Tóth, M.; Somsák, L., *Exo*-glycols from glycosyl cyanides. First generation of C-glycosylmethylene carbenes from 2,5- and 2,6-anhydroaldose tosylhydrazones. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* **2001**, 942-943. <https://doi.org/10.1039/b102963k>
- Tóth, M.; Kövér, K. E.; Bényei, A.; Somsák, L., C-Glycosylmethylene carbenes: synthesis of anhydro-aldose tosylhydrazones as precursors; generation and a new synthetic route to *exo*-glycols. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 4039-4046. <https://doi.org/10.1039/B307378E>
- Bege, M.; Bereczki, I.; Herczeg, M.; Kicsák, M.; Eszenyi, D.; Herczegh, P.; Borbás, A., A low-temperature, photoinduced thiol-ene click reaction: a mild and efficient method for the synthesis of sugar-modified nucleosides. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (43), 9226-9233. <https://doi.org/10.1039/C7OB02184D>
- Eszenyi, D.; Kelemen, V.; Balogh, F.; Bege, M.; Csávás, M.; Herczegh, P.; Borbás, A., Promotion of a Reaction by Cooling: Stereoselective 1,2-*cis*-α-Thioglycoconjugation by Thiol-Ene Coupling at -80 °C. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (18), 4532-4536. <https://doi.org/10.1002/chem.201800668>

16. József, J.; Juhász, L.; Somsák, L., Thio-click reaction of 2-deoxy-*exo*-glycals towards new glycomimetics: Stereoselective synthesis of C-2-deoxy-D-glycopyranosyl compounds. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 5670-5686. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06138F>
17. Csuk, R.; Glänzer, B.I.; Methylenation of aldonolactones. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *47*(9), 1655 – 1664. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)96909-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)96909-1)
18. József, J.; Debreczeni, N.; Eszenyi, D.; Borbás, A.; Juhász, L.; Somsák, L., Synthesis and Photoinitiated Thiol-Ene Reactions of *Exo*-Mannals – A New Route to C- β -D-Mannosyl Derivatives. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 34825-34836. <https://doi.org/10.1039/D0RA07115C>
19. József, J.; Somsák, L.; Tóth, M.; Juhász, L., [2+2] Cycloadditions of Methylene *exo*-Glycals: Synthesis of Glycopyranosylidene-Spiro-Azetidine-2-ones (β -Lactams) and Cyclobutanones. *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26* (12). <https://doi.org/10.1002/ejoc.202201488>

Study of the transformations of *exo*-glycal derivatives: thiol-ene addition and cycloaddition reactions

Exo-glycals –cyclic carbohydrate derivatives possessing a reactive double bond on the C-1 carbon atom – can be transformed into various glycomimetics by the functionalization of their reactive double bond. The high selectivity of the photoinitiated thioladdition prompted us to investigate this type of reactions using 2-deoxy-*exo*-glycals with different configurations and *exo*-mannal derivatives as starting materials, since it was assumed, that these transformations may allow the preparation of their analogues of β -configuration that are otherwise difficult to synthesize. According to the literature *exo*-glycals are also widely used as substrates for [4+2]-type as well as 1,3-dipolar cycloaddition reactions, however, their [2+2]-type transformations are less known. Therefore, during my doctoral research we also planned to study the [2+2]-cycloaddition reactions between acyl-protected *exo*-glycal derivatives and dichloroketene as well as chlorosulfonyl isocyanate, which may result in synthetically valuable spirocyclic compounds.

The synthesis of 2-deoxy-*exo*-glycals (**5a-d**) was started from the per-*O*-acylated 2-deoxy-glycopyranosyl acetates **2a-d**, which were obtained by the addition of acetic acid to **1a-d** *endo*-glycals **1a-d**, via glycopyranosyl cyanides (**3a-d**) and the corresponding anhydro-aldose tosylhydrazones (**4a-d**), according to procedures elaborated in our laboratory.

The thiols **6a-g** were reacted with the 2-deoxy-*exo*-glycals (**5a-d**) in toluene by irradiation at $\lambda_{\max}$ 365 nm in the presence of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DPAP) as a photoinitiator. The transformations gave the desired 2-deoxy-glycopyranosyl-methyl-sulfide type compounds (**7a-d**, **9** and **10**) in moderate to good yields (35 % – 92 %) with exclusive regio-, and high stereoselectivity. In some cases, when we did not use Ar atmosphere, the formation of sulfoxide (**8**) by-products was also observed. The conformation and configuration of the products were identified by ¹H-NMR spectroscopy, using COSY measurements to assign each signal and connectivity. The NMR spectra of the D-glucose (**7a**) and the D-galactose (**7b**) derived compounds clearly showed the ⁵C₂ conformation of the rings and the β -anomeric configuration, while in the case of the conformationally unlocked aldopentose derivatives moderate diastereoselectivity was observed. Both ²C₅ anomers (**7c**, **9**) were formed from 2-deoxy-*exo*-arabinal, while D-xylose derivatives were observed both in β -⁵C₂ (**7d**) and α -²C₅ forms (**10**). It was known from the literature that the efficacy of similar transformations can be increased by cooling, but in our case significant changes were observed neither in the yields nor the products ratio.

The per-*O*-acylated *exo*-mannals (**14a,b**) were synthesized from the corresponding glycosyl-cyanides (**12a,b**) according to our proven method, while the isopropylidenated furanoid *exo*-mannal (**18**) was prepared by a modified Julia-Kocienski reaction using a literature procedure. The addition of thiols (**6a-g**) to the *exo*-mannal derivatives (**14a,b**, **18**, **19**) was carried out under the same conditions as described above. In the case of the addition of the thiols **6a-e** to the *exo*-mannals **14a,b** at room temperature the desired

D-mannosylmethyl-sulfides **20** were isolated in good to excellent yields (51% – 79%) with exclusive regio- and complete stereoselectivity. With benzenethiol no transformation was detected at room temperature, however at – 78 °C the sulfides **20ag** and **20bg** were isolated in good yields. On addition of thiol **6d** to both *exo*-mannals (**14a** and **14b**) in air, sulfoxides (**20ad** and **20bd**) were also isolated as minor components. The β -configuration of the anomeric carbon atom could be determined by NOE measurements, based on the correlations between H-2_{ax}, H-4_{ax} and H-6_{ax}, which also confirmed the ⁵C₂ ring conformation of the products. The reaction of the per-*O*-benzylated *exo*-mannal with thiols **6a** and **6g** proceeded only with low conversion and decomposition of the starting glycal, both at – 78 °C and room temperature. In the reaction of the furanoid *exo*-mannal **18** and benzenethiol, the desired compound **22** was also isolated in good yield with complete regio- and diastereoselectivity.

We studied the [2+2]-type cycloaddition of per-*O*-acylated *exo*-glycals (**23**, **27**, **31**) with chlorosulfonyl-isocyanate (CSI). In the case of the *exo*-galactal (**23**) and *exo*-glucal (**27**) the reactions were carried out at several temperatures. In the case of *exo*-galactal, both anomeric spiro- β -lactams ((1'*S*)/(1'*R*)-**24**) were isolated from the reaction mixtures, but in the cycloaddition of CSI to *exo*-glucal only one spiro- β -lactam ((1'*S*)-**28**) was formed, besides the acyclic amide derivatives (**25a,b**, **26**, **29**, **30**). Although, the reaction time increased at lower temperatures, the amount of amides were reduced, and the desired spiro compounds were formed in better yields. The reaction between per-*O*-acetylated *exo*-glucal **31** and CSI at – 40 °C produced both spiro epimers ((1'*S*)/(1'*R*)-**32**) and the formation of amide **33** was also observed. The structures of the desired spiro- β -lactams were determined by HMBC measurements, because in these compounds only the H-2' proton gives cross peak with C-3 atom of lactams ring. The anomers were identified by ³J_{H-2',C-3}, using HSQMBC measurements. The anomeric configuration of compounds **29** and **33** was determined by observing NOE-s between H-2 and H-4.

We also investigated the reaction of *exo*-glycals **5a**, **23** and **27** with dichloro-ketene, which was generated *in situ* from 2,2,2-trichloroacetyl chloride under reductive conditions. In the case of the *exo*-glucal and *exo*-galactal the monochloro spiro-cyclobutanone derivatives **34**, **35** and **38** were isolated after the second reduction step, only glycal **5a** gave the desired spiro-cyclobutanone derivative **37**. Compounds **34**, **35** and **38** were converted successfully to the target compound (**36** and **39**) with activated zinc powder in the presence of acetic acid. The structure of the regioisomers **36**, **37**, **39** were established by HMBC measurements, because in these structures the H-2' proton gives cross peak with C-1 and C-3 atom of monochloro-cyclobutanone ring. In the case of the **34**, **35**, **38** diastereomers the spatial correlation between the hydrogens in the monochloro-cyclobutanone ring and the certain hydrogen atoms in the sugar ring allowed us to determine the anomeric configuration and the absolute configuration of the C-1 atom too. Baeyer-Villiger oxidation of spiro-cyclobutanone **36** to the lactones (1'*S*)-(**1'R**)-**40** was performed successfully.

Gumihulladékból gyártott pirolízisolajok hasznosítása speciális olajtermékek gyártására

KORÁNYI Tamás,^{a,b} NÉMETH Miklós,^a OLLÁR Tamás^a és TÖRÖK Ernő^{b,*}

^aHUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont, Konkoly Thege M. u. 29-33, 1021 Budapest, Magyarország

^bPalota Környezetvédelmi Kft., Szántó föld u. 4/A, 1151 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Magyarországon évente 30-35.000 tonna gumiabroncs-hulladék keletkezik, ami a természetbe kikerülve súlyos környezeti károkat okozhat. A gumiabroncsok természetes és szintetikus gumi keverékéből, koromból és egyéb anyagokból (pl. vulkanizálásra használt kénből) állnak.¹ Az elhasznált gumiabroncsok környezetkímélő újrahasznosítására számos megoldás létezik – például gumibitumenek gyártása^{2,3} – de ezek termékei iránt a kereslet csekély, ezért világszerte terjed a gumihulladék pirolízise. A pirolízis oxigénmentes környezetben magas hőmérsékleten (általában 400-1000 °C-on) lejátszódó termikus folyamat, amellyel gumihulladékból pirolízisgáz, pirolízisolaj, és szilárd termék (koks, korom) nyerhető ki.¹ A gumipirolyízis-olaj sötétbarna/fekete színű folyadék, amelynek gazdaságos felhasználása megoldatlan. Valójában egyetlen olajipari felhasználási igényt sem elégít ki, még a kőolajjal szemben támasztott követelményeket sem. Ezért az olajat leggyakrabban energetikai célra elégetik. Az olaj többféle C₅-C₂₀ szénatomszámú szénhidrogén: paraffinok, olefinek, diolefinek, (poli)aromás szénhidrogének és monoterpének elegye. Szénhidrogének heteroatomot (oxigén, nitrogén, kén) tartalmazó származékai is megtalálhatók az olajban. Fizikai tulajdonságai az ipari tüzelőolajhoz hasonlóak, de kémiai összetétele a kőolajtól és származékaitól jelentősen eltér, kén-, aromás- és olefintartalma miatt kémiai jellegű átalakításra szorul.¹ A gumipirolyízis során keletkező pirolízisolaj hasznosításának legcélszerűbb módja, hogy frakcionált desztillációval kinyerjük belőle a legértékesebb termékek előállítására alkalmas benzin- és gázolajfrakciókat, amelyeket azután katalitikus hidrogénezéssel finomítunk.

A Palota Környezetvédelmi Kft., mint hulladékkezeléssel foglalkozó vállalkozás, megalakulása óta foglalkozik környezetvédelmi innovációs tevékenységgel, és a pirolízisolajok hasznosítására pályázatot nyújtott be. A pályázatot a Magyar Állam a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalon keresztül támogatta. (Hiv. száma: KFI_16-1-2017-0359). A munkába az Energiatudományi Kutatóközpont 2021-től kapcsolódott be.

2. A pirolízisolajok értéknövelésére használt katalizátorok

A gumipirolyízis olajok minőségének javítása céljából az olefinek és aromások telítésére (hidrogénezésre) és a kén-tartalom csökkentésére (hidrodeszulfurálásra (HDS)) van szükség katalizátorok jelenlétében. Katalitikus hidrogénező kéntelenítésre kobalttal vagy nikkellel promoteált, szulfidált molibdén- vagy volfrámtartalmú katalizátorokat használnak az iparban.⁴ A évtizedek óta sikeresen bevált és széles körben alkalmazott technológiában a Co-Mo katalizátorokat elsősorban kéntelenítésre, a Ni-Mo katalizátorokat nagyobb hidrogénező aktivitásuk miatt nitrogéneltávolításra, aromástelítésre és mély kéntelenítésre, míg a Ni-W kombinációt általában hidrokrakkolásra használják.⁵ A γ -Al₂O₃ a leggyakrabban alkalmazott katalizátorhordozó nagy fajlagos felülete, pórusmérete, mechanikai stabilitása és alacsony ára miatt az ipari HDS-katalizátorokban.⁴

Az oxidformájú NiMo/Al₂O₃ katalizátorokat általában Ni- és Mo-tartalmú vizes sóoldatok γ -Al₂O₃-ra történő impregnálásával, szárításával, majd kalcinálásával állítják elő. A kalcinálás során az (NH₄)₆Mo₇O₂₄ kiindulási összetételű sóoldatból nagymértékben diszpergált MoO_x (x = 2-3) szpecieszek képződnek, melyek tetraédes és oktaédes konfigurációban kötődnek az alumínium-oxid hordozó felületéhez. A tetraédes szerkezetek erős Mo-O-Al kötésekkel kötődnek a felülethez.⁶ Az oktaédes szerkezetek viszont csak gyenge *van der Waals*-erőkkel kötődnek a hordozóhoz. Kalcinálás után az oxidkatalizátorokat aktiválni kell, ami H₂/H₂S gázáramban⁷ vagy szerves kénvegyületet tartalmazó folyadékfázisban⁸ hidrogén jelenlétében történő szulfidálást jelent 300-400 °C hőmérsékleten.

A szulfidált NiMo/Al₂O₃ katalizátorokat általában 350 °C-on vagy magasabb hőmérsékleten használják pirolízisolajok stabilizálására,⁹ de alacsonyabb hőmérsékleten is aktívak lehetnek. Magas hőmérsékleten az olaj instabilitása kontrollálatlan polimerizációt okozhat. Kadarwati és mtsi.¹⁰ 150-300 °C-on kezelték bioolajokat ilyen katalizátorokon és a kisebb hőmérsékleten kevesebb koks képződött. Koks a

* Tel.: +36 30 942 2756; e-mail: torok.erno@palotakft.hu.

γ -aluminahordozó felületi savas centrumain képződik. Az olajban lévő savas vegyületek és a víztartalom szintén károsítják a hordozót. Ha kicsi az olaj kéntartalma, akkor a szulfidált aktív fázis visszaoxidálódhat, ami szintén dezaktiválódást okoz.⁹

3. A kifejlesztett mikroreaktor rendszer és a vizsgálati módszerek rövid ismertetése (Kísérleti rész)

A kísérleti berendezést a Palota Környezetvédelmi Kft. kezdetben két változatban tervezte meg és építette fel, amely egyetlen reaktorból és az ahhoz csatlakozó járulékos részekből – desztilláló rendszer, alapanyag adagoló rendszer, gázadagoló rendszer, előmelegítő rendszer, szeparátor, szabályozástechnikai elemek – állt. A 15 hossz/átmérő arányú csőreaktorban a konverzió különböző nyomáson és hőmérsékleten, valamint különböző térsebességek mellett vizsgálható. A reaktor hőmérsékletét 200-400 °C között, a nyomást 25-50 bar között, a térsebességet pedig 1-4 közötti arányokban tudjuk változtatni. Ugyancsak változtatható a reakcióban alkalmazott hidrogéngáz feleslege is. A rendszer 10 cm³-es és 100 cm³-es változatban készült el (1. ábra). A 10 cm³-es rendszert kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok tesztelésére használtuk, a 100 cm³-es rendszert pedig a hidrogénezés feltételeinek vizsgálatára (hőmérséklet, nyomás, térsebesség). A vizsgálatok célja az első munkaszakaszbán még nem az ipari megoldás kidolgozása volt, hanem magának a kutatási irány helyességének az igazolása. Azaz legfeljebb a hidrogénezés fizikai- és kémiai paramétereinek a vizsgálatáig, egy laboratóriumi szintű know-howig lehetett eljutni. A cél a pirolízisolvajokból spontán kémiai átalakulásra (öregedésre) kevésbé hajlamos benzin-gázolaj frakció előállítás. Ez a pirolízisolvajok hasznosításának nemzetközi viszonylatban is új iránya, mivel a végső cél, a végtermékek gyártása is ehhez a célhoz igazodik. Az eddigi innovációs munkák a témában főleg olefinnek, limonénnek és egyéb vegyületek kinyerésére irányultak pirolízisolvaj bázison. Az új irány lehetővé teszi, hogy a speciális szénhidrogén keverékek gyártását pirolízisolvaj bázisra helyezzük. (Vegyipari, gyógyszeripari oldószerek, autógyártás és agrárium olajipari mosószerei és korrózióvédelme és adalékai, növényvédőszer, szúnyogirtás, stb.)

Egy ipari, kereskedelmi forgalomból beszerzett NiMo/Al₂O₃ típusú és egy saját készítésű CoMo/Al₂O₃ katalizátort használtunk 99 óra ill. 93 óra reakcióidő mellett a kísérleti berendezés kezdeti változatában az alábbi paraméterekkel: térsebesség: 1-4 liter h⁻¹_{olaj} liter⁻¹_{cat}, hőmérséklet: 300-400 [°C], nyomás: 20-50 [bar], H₂/folyadék térfogati arány: 300-1000 [Nliter_{hidrogén}/liter_{olaj}].



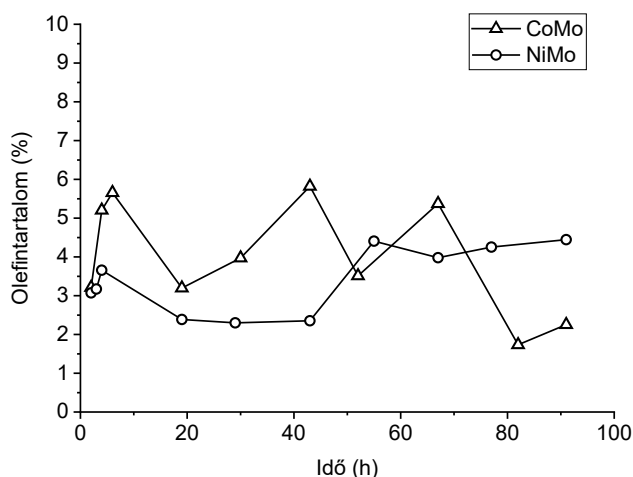
1. Ábra. A mikroreaktor rendszer fényképe.

Az ipari NiMo eredeti és a pirolízisolvaj kezelésére használt katalizátor mintákat megvizsgáltuk röntgen fotoelektron spektroszkópiás (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) analitikai módszerrel, hogy információt kapjunk a minták felületi elemösszetételéről (1. táblázat). Az XPS mérések egy Kratos XSAM 800 típusú készülékben történtek. A gerjesztő sugárzás 120 W teljesítményű, nem monokromatikus Al K-alfa röntgensugárzás volt. A spektrumok 0,1 eV lépésekben lettek felvéve, miközben az analizátor átviteli szintje 40 eV volt. A minták mindenféle rögzítés és kezelés nélkül lettek elhelyezve a megközelítőleg 14 mm átmérőjű mintatartóban. A mérések alatt a nyomás 1x10⁻⁹ mbar alatt volt.

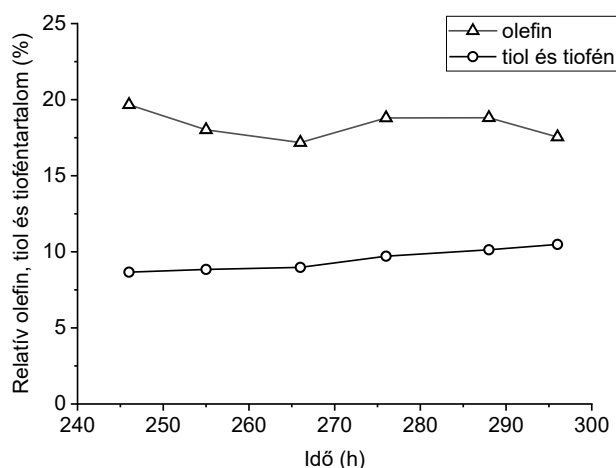
ICP-MS (Ion Coupled Plasma Mass Spectrometry) analitikai módszerrel határoztuk meg a pirolízisolvajok és a katalizátorok fém-, fluor-, klór- és kéntartalmát. Ezzel a módszerrel a mintaoldatot porlasztjuk és az így létrehozott aeroszolt argon-gázáram segítségével az indukciós csatlakozás plazmába juttatjuk. A bevitt oldat elemeiből a plazma 3000-4000 K hőmérsékletén szabad atomok, illetve termikus ionizációval ionok keletkeznek. A keletkezett ionokat a tömegspektrométerben tömeg/töltés arányuk szerint szétválasztjuk és a meghatározandó elem ionjainak mennyiségére jellemző beütésszámot elektronsokszorozó segítségével mérjük. Az ICP-MS méréseket egy Agilent 8800 ICP-MS Triple Quad készüléken végeztük el.

4. Eredmények és értékelésük

A nyers pirolízisolvaj magas gyantatartalma és az előző bekezdésben említett instabilitása miatt első lépésben desztilláltuk a különböző forrásokból származó pirolízisolvajat. A nyers minták összes olefintartalma 10 %, kéntartalmú vegyület (tiolok és tiofénszármazékok) tartalma pedig 3 % körül mozgott, amit GC-MS és ICP-MS módszerrel határoztunk meg. A 2. ábrán a termékelegyben maradt olefineknek a pirolízisolvaj eredeti olefintartalmára vonatkoztatott relatív mennyisége látható 2-91 óra reakcióidő alatt a kétféle katalizátoron (kéntartalmú vegyület ekkor nem volt kimutatható). A relatív olefintartalom ingadozása a hosszú reakcióidő alatt vizsgált különböző desztillátumok eredeti olefintartalmának változásával magyarázható.



2. Ábra. A CoMo (Δ) és NiMo (O) katalizátoron kezelt pirolízisolaj relatív olefintartalmának változása a reakcióidő függvényében.



3. Ábra. A 240 óra reakcióidő után deaktiválódott CoMo katalizátoron elreagált pirolízisolaj relatív olefin (Δ) és relatív tiol- és tioféntartalma (O) a reakcióidő függvényében.

Mindkét aktív katalizátoron 1,5-6% között változott a termékek relatív olefintartalma, a 240 óra reakcióidő után deaktiválódott CoMo katalizátoron viszont a relatív olefintartalom 17-20 %-ra, a relatív kéntartalom pedig 9-10 %-ra nőtt (3. ábra).

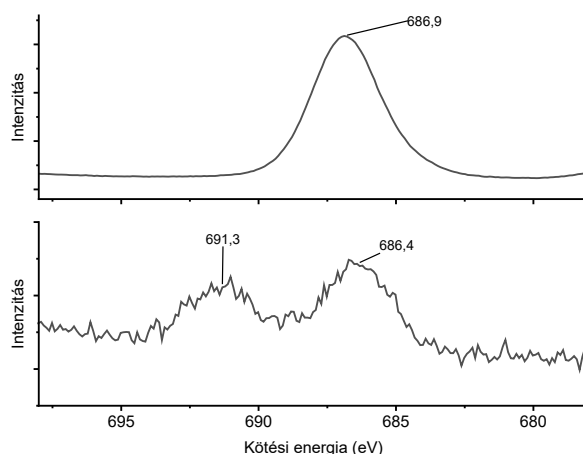
Az eredeti minta XPS-sel mért Mo / Ni atomaránya a használat során alig változott, két használt mintában (H(96h) és H(99h)) viszont nagy meglepetésre jelentős mennyiségű fluorszennyeződést mutattunk ki, ami a H(99h) használt mintán (4. ábra 686,9 eV F 1s sáv) pontosan AlF_3 összetételnek felel meg (1. táblázat). Valószínűleg szerves fluortartalmú szennyező anyagra utal a zajos, kis intenzitású F 1s sáv 691 eV-nál a H(96h) mintán (4. ábra).

Nyers pirolízisolaj-minták ICP-MS vizsgálata 93 mg/kg (<0,01 m%) fluor és 194 mg/kg (0,02 m%) klór tartalmat mutatott ki, amelyek 29-40 mg/kg F és 67-112 mg/kg Cl tartalomra csökkentek a NiMo / Al_2O_3 katalizátoron tör-

tént hidrogénezés után. ICP-MS-mérési eredményeink 6-11 g/kg klórt és 100-120 mg/kg fluort mutattak ki a NiMo / Al_2O_3 használt katalizátorokban. Az ICP-MS mérések azt is kimutatták, hogy a használt katalizátorok molibdéntartalma 6-9 %-ra csökkent a kiindulási 11 % Mo tartalmú katalizátorhoz képest. A molibdéntartalom csökkenése a nyersanyag halogéntartalmának következménye lehet.

1. Táblázat. Az XPS-sel vizsgált eredeti és használt NiMo / Al_2O_3 katalizátor minták felületi elemösszetétele atomszázalékban megadva

	eredeti	H (50h)	H (78h)	H (96h)	H (99h)
Ni 2p	1.5	-	-	1.4	-
O 1s	53.9	8.4	8.3	28.7	4.7
C 1s	20.5	87.2	87.8	47.3	13.7
Mo 3d	3.6	-	-	3.2	-
Al 2p	18.0	-	-	10.1	20.3
P 2p	2.6	-	-	-	-
F 1s	-	-	-	2.8	61.3
S 2s	-	4.4	3.9	6.4	-



4. Ábra. A pirolízisolaj finomítására használt (H99) (fent) és (H96) (lent) katalizátor minták F 1s XPS spektruma.

A pirolízisolajok halogéntartalmának kimutatása nagy jelentőségű, amiből az következik, hogy a pirolízisolajokat katalitikus hidrogénezés/kéntelenítés előtt halogénmentesíteni szükséges, mert a halogének katalizátorméregként működnek és a katalizátorok regenerálása / rekalcinálása során sem távolíthatók el.¹¹ Fluor/klór nem kerülhet a hidrogénező reaktorba. A projekt egyik fontos részfeladata a halogének eltávolítása a pirolízisolajból a kénmentesítési/hidrogénezési lépés előtt.

Halogéntartalmú szennyező anyagok eltávolítása adszorpcióval és/vagy katalitikus hidrogénező halogénmentesítéssel (hidrodehalogénezéssel, HDCl) történhet az irodalom szerint. Illékony klórtartalmú szerves vegyületek eltávo-

lítására Elola és mtsi.¹² egy kétlépéses eljárást javasoltak: előbb a klórtartalmú szennyezést pórusos szilárd anyagon adszorbeálták, majd az adszorbenst hidrogénáramban regenerálták. Adszorbensnek nemesfémmentes katalizátorokat használtak. Műanyag hulladékokból származó pirolizátum klórtartalmának eltávolítására két kutatócsoport is hasonló és a nemesfémeknél olcsóbb adszorbenst javasolt. Jeong és mtsi.¹³ CaO és Na₂CO₃ adszorbenst használtak városi műanyag hulladék pirolízis olaj klórmentesítésére. Jiang és mtsi.¹⁴ egy abszorpciós oszlopba CaCO₃/Al₂O₃ vagy Na₂CO₃/Al₂O₃ réteget töltöttek SiC hordozórétegek közé. Az alifás klórtartalmú vegyületeket már 180°C-on sikerült klórmentesíteni, az aromás klórbenzolnál pedig magasabb hőmérsékletre volt szükség. Hidrodehalogénezésre Pd/Al₂O₃ és Ni/SiO₂ katalizátorokat használtak.¹⁵

Ezek szerint a katalizátorok dezaktiválódását, nagymértékű aktivitáscsökkenését, az olefin- és kéntartalom megnövekedését (3. ábra) halogén (fluor) tartalmú szennyeződés okozta a pirolízis olajban. Ez arra utal, hogy az eredeti használt gumi hulladékba halogén tartalmú szennyeződés kerülhetett műanyag hulladék (pl. teflon vagy PVC) formájában, aminek következtében a hidrogénező/deszulfuráló főreaktor elé egy halogénmentesítő reaktort kell beépíteni a reaktorrendszerbe.

5. Összefoglalás és továbbfejlesztési célkitűzések

Gumihulladék pirolízis olajok vizsgálatára kifejlesztett mikroreaktor rendszerrel a Palota Környezetvédelmi Kft. kísérletekkel igazolta, hogy speciális olajtermékek gyártása pirolízis olaj bázison megvalósítható és ipari méretben is megoldható. Ez a pirolízis olajok hasznosításának nemzetközi viszonylatban is új iránya. Ugyanakkor az első kísérletek felszínre hoztak számos megoldásra váró problémát is, amelyek megoldásába az Energiatudományi Kutatóközpont is bekapcsolódott. Már az előkísérleteknél is 95-98 %-os kén- és olefintartalom csökkentést értünk el, de fontos lesz további kísérletek végzése a halogénmentesítés optimalizálására, az üledékképződési problémák kezelésére, és ezekkel összefüggésben további technológiai és szabályozástechnikai fejlesztésekre is. Fejlesztési céljaink egy összetettebb, többreaktoros rendszer kifejlesztésére irányulnak.

Köszönetnyilvánítás

Projektünk megvalósítását a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (Hiv. száma: KFI_16-1-2017-0359) támogatta.

Hivatkozások

1. Arya, S., Sharma, A., Rawat, M., Agrawal, A.: *Materials Today: Proceedings* **2020**, 28, 2481–2484, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.797>
2. Bartha, L., Deák Gy., Bíró, Sz., Geiger, A. HU Patent 226481, **2005**, <https://patents.google.com/patent/HU226481B1/en>
3. Geiger, A., Holló, A., Szalmásné Pécsvári, G., Pavol, F., Gergő, P., Bartha, L.: *Magyar Kémikusok Lapja*, **2013**, 68, 258–261, https://www.mkl.mke.org.hu/images/Dokumentumtar/2013/2013_09.pdf
4. Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. *Hydrotreating catalysis*, Springer: Berlin Heidelberg, **1996**, https://doi.org/10.1007/978-3-642-61040-0_1
5. Tanimu, A., Alhooshani, K.: *Energy Fuels* **2019**, 33, 2810–2838, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>
6. Scheffer, B., Arnoldy, P., Moulijn, J.A.: *J. Catal.* **1988**, 112, 516–527, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90167-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90167-4)
7. Hensen, E.J.M., Kooyman, P.J., van der Meer, Y., van der Kraan, A.M., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R., van Santen, R.A.: *J. Catal.* **2001**, 199, 224–235, <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3158>
8. van Haandel, L., Bremmer, G.M., Hensen, E.J.M., Weber, Th.: *J. Catal.* **2016**, 342, 27–39, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.009>
9. Han, Y., Gholizadeh, M., Tran, C.-C., Kaliaguine, S., Li, C.-Z., Olarte, M., Garcia-Perez M.: *Fuel Processing Technology* **2019**, 195, 106140, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106140>
10. Kadarwati, S., Hu, X., Gunawan, R., Westerhof, R., Gholizadeh, M., Hasan, M.D.M.: *Fuel Processing Technology* **2017**, 155, 261–268, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.021>
11. Hao, Q., Yang, Z., Wu, B., Zhu, J., Li, Z., Liu, J., Ma, L.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2022**, 168, 105789, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105789>
12. A. Elola, A., E. Díaz, E., S. Ordóñez, S., E. Díaz, E.: *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 1999–2004, <https://doi.org/10.1021/es803226v>
13. Jeong, Y.S., Park, K.B., Kim, J.S.: *Energy* **2022**, 238, 121814, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121814>
14. Jiang, G., Sanchez Monsalve, D.A., Clough, P., Jiang, Y., Leeke, G.A.: *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 1576–1589, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06461>
15. Keane, M.A.: *ChemCatChem* **2011**, 3, 800–821, <https://doi.org/10.1002/cctc.201000432>

Utilization of waste tire pyrolysis oils for the production of special oil products

The best solution for environmentally friendly recycling of used tires is the pyrolysis of waste tires. Pyrolysis is a thermal process, what takes place in an oxygen-free environment at high temperature (usually 400-1000 °C), producing pyrolysis gas, pyrolysis oil and solid products (coke, carbon black) from tire waste. Tire pyrolysis oil is a dark brown/black liquid and its economic use is unsolved. The pyrolysis oil is a mixture of various hydrocarbons with carbon atoms of C₅-C₂₀: paraffins, olefins, diolefins, (poly) aromatic hydrocarbons and monoterpenes.

The most appropriate way to utilize the tire pyrolysis oil is to separate the gasoline and diesel fractions by distillation, what are suitable for the production of the most valuable products applying catalytic hydrogenation.

In the industry cobalt or nickel-promoted, sulfided molybdenum or tungsten-containing catalysts are used for catalytic hydrodesulfurization of oils containing sulphur. Oxide-form of NiMo/Al₂O₃ catalysts are usually produced by impregnating γ -Al₂O₃ support by aqueous solutions of Ni and Mo-containing compounds. After impregnation the catalysts are dried and then calcined. After calcination, the oxide form catalysts must be activated by sulfidation in the presence of H₂/H₂S gas mixture stream or in a liquid phase containing an organic sulfur compound at a temperature of 300-400°C. Sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts are generally used at temperatures of 350°C or higher to stabilize the pyrolysis oils. A commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst and a self-made CoMo/Al₂O₃ catalyst were used for the hydrogenation/desulfurization of pyrolysis oils.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analytical method detected fluorine on the surface of the used, deactivated catalysts. The halogen content of the pyrolysis oil and the catalysts was determined by quantitative ICP-MS measurements. The great importance of discovering the halogen content of pyrolysis oils must be emphasized and it follows that the pyrolysis oils should be dehalogenated before catalytic hydrogenation/desulfurization.

The Palota Környezetvédelmi Ltd. proved through experiments, with the microreactor system, what was developed for treating waste tire pyrolysis oils for the production of special oil products on the basis of pyrolysis oil is feasible and can be solved on an industrial scale too. This is a new trend in the utilization of tire pyrolysis oils in an international context. At the same time, the first experiments also revealed a number of problems, that needed to be solved. The HUN-REN Centre for Energy Research was also involved to solve some of these problems.

95-98% reduction of sulfur and olefin content was achieved at the preliminary experiments, but it will be important to carry out further experiments to optimize dehalogenation, to deal with sedimentation problems, and in connection with further developments in technology and control. Our development goals are aimed at developing a more complex, multi-reactor system.

A 129. évfolyam szerzői

Andor Attila	2	Lévay Krisztina	61
Bana Péter	78	Lovász Tamás	123
Barabás Réka	113	Marosi György	7
Barta Holló Berta	98, 100	Mező Gábor	94
Batta Gyula	4	Muntean Norbert	131
Cakó Bagány Nikolett	103	Németh Miklós	155
Császár Attila Géza	15	Ollár Tamás	155
Darvasi Jenő	131	Paizs Csaba	113
Deák Noémi	136	Pap Zsolt	39
Farkas Sándor	104	Pósa Mihály	107
Gál Emese	123	Rácz Csaba	127
Greiner István	78	Simay Antalné	96
Gyulavári Tamás	39	Simay Győző	96
Hegedűs László	61	Sohár Pál	91
Hell Zoltán	34	Somsák László	147
Hernádi Klára	39	Szabó Gabriella	127
József János	147	Szabó Rebeka	87
Juhász Kinga	34	Szakonyi Zsolt	46
Juhász László	147	Szilágyi László	4
Kékedy-Nagy László	131	Szöllősi György	71, 139
Kolcsár Vanessza Judit	71	Török Ernő	155
Kollár László	50	Tóth Róbert	131
Korányi Tamás	155	Vastag Gyöngyi	105
Kozma Viktória	139	Veréb Gábor	39
Lente Gábor	87		

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: Endzel 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)

