

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi Kar

Fizika Doktori Iskola

Kozmotróp és kaotróp ionok hatása eltérő méretű és szerkezetű vízklaszterek megoszlásának hőmérsékletfüggésére

Doktori értekezés

Kovács Ferenc

Témavezető:
Dr. Kunsági-Máté Sándor
egyetemi tanár



Pécs
2024

1. Bevezetés

A víz élettani, biokémiai, gyógyszerkémiaili folyamatok és anyagcsere útvonalak legfontosabb közege. Különösen hangsúlyos szerepéhez hozzájárul protikus oldószer tulajdonsága: kondenzált, folyékony és szilárd fázisokban a vízmolekulák között hidrogénkötések alakulnak ki. A hidrogénkötések gyenge jellegéből adódik, hogy különböző méretű és összetételű vízklaszterek között egyensúly jön létre a folyadékfázisú vízben. Az egyes víz molekulák közötti, ill. a víz molekulák és bármely oldott anyag közötti gyenge kölcsönhatások dinamikus egyensúlyban vannak egymással. A vízben kialakuló klaszter-szerkezet függ a hőmérséklettől és az oldott anyagok jelenlététől.

Vízben oldott anyagokat kozmotróp és kaotróp anyagokként határozzuk meg annak függvényében, hogy hozzájárulnak a víz szerkezet rendezettségéhez, vagy csökkentik azt. Míg ionos kozmotróp anyagok kisméretűek és nagy töltéssűrűséggel rendelkeznek, addig a nagyméretű és alacsony töltéssűrűségű ionok jellemzően kaotrópok.

2. Célkitűzések

Különböző kozmotróp és kaotróp sók a vízben kialakuló klaszter-szerkezetre gyakorolt hőmérséklet-függő hatásának tanulmányozását tűztük ki célul. A gyenge kölcsönhatásoknak élettani, bio- és gyógyszerkémiaili rendszerekben kiemelkedő a szerepe, host-guest reakciók során kialakult komplexekben a host és a guest molekula között kialakult energiaviszonyokba az oldószer szerkezete, az ott megtalálható klaszterek energiaviszonyai is beleszólnak. Új gyógyszermolekulák, hatásmechanizmusok pontosabb tervezéséhez járul hozzá, ha jobban ismerjük az oldószer, ill. a benne oldott anyagok gyenge kölcsönhatásokra gyakorolt hatását.

3. Alkalmazott eszközök és módszerek

A kísérletes munka során a mérések Jobin-Yvon/Spex Fluorolog $\tau 3$ spektrofluoriméterrel történtek. A kiértékeléshez OriginPro 8.5.1 programot használtunk. A kvantumkémiaili számítások a Gaussian 09 programmal készültek.

4. Új tudományos eredmények - tézispontok

- I. Foszfát anionok jelenléte elősegíti a vízklaszterek hőmérsékletfüggő felbomlását tiszta vízhez képest. A jelenséget szobahőmérsékletű, emelkedő koncentrációjú foszforsav oldattal elvégezve megállapítottuk, hogy nem a hőmérséklettel emelkedő disszociációból származó nagyobb foszfát anion koncentráció felelős a jelenségért.
- II. Megállapítottuk, hogy foszfátionok jelenlétében a pH emelkedése növeli a több gyűrűből álló összetett, térbeli struktúrák és a szabad vízmolekulák arányát. Magasabb pH-n a nátriumionok jelenléte hozzájárul a prizmás víz klaszterek erősebb bomlásához, azonban fékezi a gyűrűs vízklaszterek bomlását.
- III. A szulfátionok nagyobb felületüknek köszönhetően erősebb hatással vannak a szomszédos vízmolekulákra, mint a perklorátionok, így utóbbiak jelenlétében könnyebben szakadnak fel a gyűrűs klaszterek.
- IV. Perklorát és szulfátionok jelenlétében is megerősítést nyert, hogy káliumionok körül a több gyűrűből álló hasáb klaszterek ellenállnak a hőmérséklet emelkedésének, a gyűrűs klaszterek pedig felszakadnak. Jelenlétükben a vízklaszterek létrejötte kevésbé entrópia-vezérelt, mint nátriumionok jelenlétében.
- V. Nátriumionok jelenlétében az összetettebb, hasáb alakú klaszterek gyűrűkre esnek szét, ezek a gyűrűk viszont ellenállnak a hőmérséklet emelkedésének. Jelenlétükben a vízklaszterek létrejötte entrópia-vezérelt.
- VI. Míg a tiszta víz pH-ja a hőmérséklet emelésével csökken, addig a kaotróp perklorátionok jelenlétében kisebb, a kozmotróp szulfátionok jelenlétében nagyobb mértékben nő a pH. A pH emelkedése káliumionok jelenlétében szélsőségesebb értékeket vesz fel, nátriumionok jelenlétében pedig egyenletesebb.

9. Publikációk listája

5.1. Az értekezés alapjául szolgáló folyóirat-közlemények

1. **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté:
Change of liquid water structure under the presence of phosphate anion during changing its kosmotropic character to chaotropic along its deprotonation route
Chemical Physics Letters 756 (2020) 137827-137831. [IF: 2,328; Q2]
doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137827
2. **Ferenc Kovács**, Hui Yan, Heng Li, Sándor Kunsági-Máté:
Temperature-induced change of water structure in aqueous solutions of some kosmotropic and chaotropic salts
International Journal of Molecular Sciences 22 (2021) 12896-12906. [IF: 6,208; Q1/D1]
doi.org/10.3390/ijms222312896

5.2. Egyéb folyóirat-közlemények

1. Dániel Filotás, Abdelilah Asserghine, Tibor Nagy, Lilla Asztalos, **Ferenc Kovács**, János Dobranszky, Livia Nagy, Géza Nagy:
Nickel coated graphite microparticle based electrodes for carbon dioxide reduction in Monoethanolamine medium
Electroanalysis 33:1 (2021) 208-215. [IF: 3,223; Q2]
doi.org/10.1002/elan.202060037
2. László Kiss, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté:
Role of allyl alcohol and sodium-4-vinylbenzenesulphonate in the electrooxidation of phenol
Chemical Physics Letters 764 (2021) 138270-138274. [IF: 2,719; Q2]
doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138270
3. László Kiss, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté:
Electropolymerization of N,N'-diphenylguanidine in non-aqueous aprotic solvents and alcohols

Periodica Polytechnica - Chemical Engineering 65:1 (2021) 139-147. [IF: 1,744; Q2]
doi.org/10.3311/PPch.14959

4. László Kiss, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté
Investigation of anodic behaviour of phenylethers in non-aqueous solvents on platinum and glassy carbon electrodes
Journal of the iranian chemical society 18 (2021) 1677-1687. [IF: 2,271; Q3]
doi.org/10.1007/s13738-020-02141-4
5. László Kiss, **Ferenc Kovács**, Heng Li, Sándor Kunsági-Máté:
Electrochemical polymerization of phenol on platinum and glassy carbon electrodes in mesityl oxide
Chemical Physics Letters 754 (2020) 137642-137648. [IF: 2,328; Q2]
doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137642
6. László Kiss, Dóra Bösz, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté:
Electrooxidation of phenol in alcohols and establishment of the permeability of electrodeposited films
Polymer Bulletin 76:1 (2019) 215-226. [IF: 2,014; Q2]
doi.org/10.1007/s00289-018-2372-4
7. László Kiss, Dóra Bösz, **Ferenc Kovács**, Heng Li, Géza Nagy, Sándor Kunsági-Máté:
Investigation of phenol electrooxidation in aprotic non-aqueous solvents by using cyclic and normal pulse voltammetry
Polymer Bulletin 76:11 (2019) 5849-5864. [IF: 2,014; Q2]
doi.org/10.1007/s00289-019-02678-2
8. Shaoxian Li, Priyo S. Nugraha, Xiaoqiang Su, Xieyu Chen, Quanlong Yang, Márta Unferdorben, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté, Meng Liu, Xueqian Zhang, Chunmei Ouyang, Yanfeng Li, József A. Fülöp, Jianguang Han, Weili Zhang:
Terahertz electric field modulated mode coupling in graphene-metal hybrid metamaterials
Optics Express 27:3 (2019) 2317-2326. [IF: 3,669; Q1]
doi.org/10.1364/OE.27.002317