

Rabul ejtés a kémiában

Molekuláris börtönök: fogoly—foglár komplexek

Félreértés ne essék, az alábbiakban nem arról lesz szó, hogy hogyan ejti rabul a kémia a természettudományos ismeretekre éhező koponyákat. Bár a fenti lehetőség is fennáll, és e sorok szerzője is átesett e folyamaton zsenge ifjúkorában, az, amivel itt foglalkozni kívánunk, magában a kémiában és nem a kémiával történik.

Ezek után valószínűsíthető, hogy lesznek, akik a dolgozat címét fejcsóválva fogadják. Hát már a kémiában is, mondhatják azok, akik a rabul ejtést kizárólag az élővilágra jellemző jelenségnek hitték. Optimistább alkatúak talán nem is a negatív kicsengést vélik kihallani a rabul ejtés mögül, hiszen romantikus emberi kapcsolatok során érzelmileg is rabul ejthető a partner. Lélekmelengető leírások foglalkoznak ezzel a szépirodalomban. A kémiában azonban mindez másképpen van. A fenti címben előrevetíti árnyékát, mert a börtön szó felemlítése — a fogoly—foglár fogalmával tetézve — már felejtetni látszik a kapcsolati romantikát és szigorúbb kölcsönhatásokat ígér. Pedig még a kémiában is milyen szépen, barátságosan indult minden.

1974-ben *Donald* és *Jane M. Cram* javasolták a „vendéglátó—vendég” kémiai elnevezést bizonyos kémiai kapcsolatok (komplexek) jelölésére [1]. Javaslatukat a már előzőleg megfogalmazott kémiai elvek esztétikai kiegészítéseként *Aiszkhülosz* athéni költő és drámaíró egyik gondolatára is alapozták, aki 2500 évvel ezelőtt azt írta, hogy „a legkellemesebb (emberi) kapcsolat a vendéglátó és vendégének kapcsolata” [2]. Cram a területet a következőképpen foglalta össze: „Az elmúlt 17 évben kutatásaink során a vendéglátó és a vendég közötti kellemes kapcsolattal foglalkoztunk a szerves molekulák szintjén. A vendéglátó, vendég komplex fogalmakat és kötéseiket a következők szerint definiáljuk [3]: A komplexek két vagy több molekulából, vagy ionból állnak, melyeket egyedi szerkezeti kapcsolat tart össze, mely a vendéglátó és a vendég kötési helyeinek kiegészítő sztereo-elektronikus elrendezését is magában foglalja... a vendéglátó komponens olyan szerves molekulával vagy ionnal jellemezhető, melynek kötési helyei a komplexben konvergálnak... a vendég komponens lehet mindazon molekula vagy ion, melynek kötési helyei a komplexben divergálnak... általában az egyszerű vendégek bőségesen állnak rendelkezésre, míg a vendéglátókat meg kell tervezni és szintetikus úton elő kell állítani [4].” Az egész fogalomkört *Container molecules and their guests* (Konténer molekulák és vendégeik) c. monográfiájukban részletesen ismertették [5].

A tudományos közösség készségesen fogadta nézeteiket, melyek széles körű nemzetközi elismerésben részesültek. Cram ezt annak tulajdonította, hogy „egy új terület új terminológiát igényel, melyet ha pontosan definiálnak, analógia segítségével megkönnyíti a gondolkodást a kutatás területén” [3].

Ez az utóbbi megállapítás elég hosszú ideig kristálytisztának és igaznak bizonyult [6], de később az elnevezés körül felhők kezdtek gyülekezni a vendéglátó—vendég kémia

egén. Ugyanis 1988-ban Cram és mtsai [7] az első karcerandok és karceplexek felfedezéséről adtak hírt. „Az eddig leírt több millió szerves vegyületen kívül léteznek olyan zárt felületű vendéglátók, melyeknek megerősített belső terük elég nagy ahhoz, hogy kovalens rácsok mögé olyan vendégeket tudjanak bebörtönözni, melyeknek mérete a közösleges oldószerek molekulakénak felel meg. Erre a vegyületcsoportra a karcerandok megjelölést alkalmaztuk”.

Egy másik esemény, mely ugyancsak hozzájárult a vendéglátó—vendég kémia fentemlített nevezéktani felhősödéséhez, a buckminsterfullerén és oligomérjeinek 1985-ben történt felfedezése volt [8,9]. Ezek a szén új allotróp módosulatai, melyeknek ugyancsak zárt a felületük, üres gömb alakúak, és potenciálisan elég nagy a belső terük ahhoz, hogy kis molekulákat, atomokat, vagy ionokat tudjanak magukba zárni, ami az ún. endohedrális fullerének keletkezéséhez vezet [10]. A felhősödés abból a tényből származik, hogy a karceplexek és az endohedrális fullerének esetében olyan kifejezések, mint „rács mögött tartás”, „bebörtönzés”, „foglyok”, „vendégek rács mögött” kezdtek feltűnni a molekuláris konténer vegyületekkel foglalkozó irodalomban. Nem szükséges túl bonyolult magyarázó nevezéktan ahhoz, hogy az ilyen viszony már nem tekinthető „kellemes kapcsolatnak” Aiszkhülosz értelmezése szerint, mert az olyan „vendéglátó—vendég” kapcsolatban, ahol a vendég nem tud szabadon jönni-menni, az ténylegesen „fogolyként” van jelen. azaz „rabul ejtett”, „rács mögötti” vagy „bebörtönzött” lesz.

Az alábbiakat azért vázoltuk fel, hogy megőrizzük Cram valóban vonzó Aiszkhülosz-i koncepcióját és összhangba hozzuk azt a karcerandok, fullerének és a 3D hálós vegyületek megjelenésével, valamint a karceplexekben, interpenetráló 3D szerkezetekben és endohedrális fullerénekben uralkodó a „vendéglátó—vendég” viszonyoknál „szigorúbb” kapcsolatokkal. Ily módon a molekuláris konténerek kémiája [12] logikusan egy „vendéglátó—vendég” kémiára, „molekuláris panzióra” és egy „foglár—fogoly” alapú, „molekuláris börtön” kémiára válik szét.

Amint említettük, a koraplexeket, kriptaplexeket, szferaplexeket, kriptaszferaplexeket, hemiszferaplexeket, kaviplexeket stb. [5]. „vizitand” vegyületeknek tekinthetjük, mivel a „látogatás” folyamán a „vendéglátó—vendég” kellemes „vizitáló” kapcsolata érvényesül.

Ezzel szemben pl. a karceplexek és az endohedrális fullerének (1. ábra) mint „kaptivand” vegyületek jelennek meg, a „foglár” molekulák a „foglyokat” „befogják” és irreverzibilisen kovalens rácsok mögött tartják, nem „kellemes” hanem „szigorú” „fogoly—foglár” kapcsolat következtében. Ami a fulleréneket illeti, ezek képződésük mechanizmusa szerint a következő csoportokba tovább rendszerezhetők:

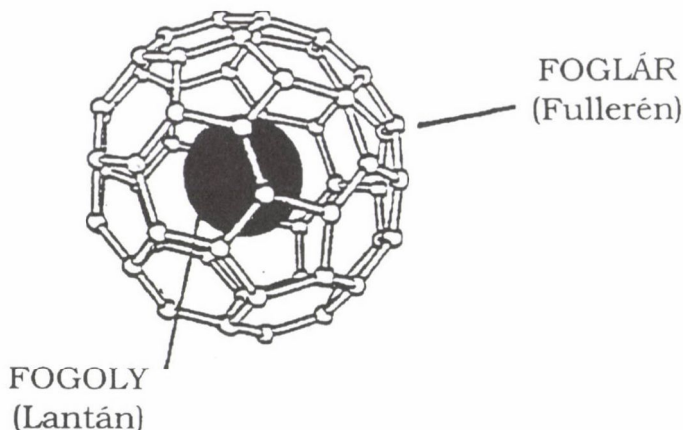
- „kapturandok”, vagyis olyan endohedrális fullerének, amelyeket a grafit és egy ehhez kevert fémoxid (pl. La_2O_3) [12] ívgerjesztéses plazmáztatásával állítanak elő és amelyek a szén és fém plazmában in situ keletkeznek, amikor néhány buckyball molekula képződése közben a plazmában együtt lebegő fém atomokat fog be;

- „penetrandok” vagyis olyan endohedrális fullerének, amelyek a már képződött, pl. zárt kalitkájú fullerének és különböző elemek atomjai között létrejött kölcsönhatás eredményeképpen keletkeznek. Ebben az esetben a „fogolynak” az előre elkészített kalitkába kell valamilyen mechanizmus útján bejutnia. Az így keletkező vegyületeket a penetráció mechanizmusa szerint a következőképpen rendszerezhetjük:

- „kollizandok”, amikor is a „fogoly” atom penetrációja nagyenergiájú bimolekuláris ütközés (kollízió) hatására következik be egy tandem gyorsító tömegspektrométer berendezésben [13], vagy úgy, hogy a fogoly atomot atomreaktorban történő neutronbesugárzás következtében nukleáris visszalökődés „lövi” be a zárthéjú fulleréngömbbe [14],

- „diffuzandok” amikor is az endohedrális atomok a fullerén héjba termikus nagynyomású folyamat során diffundálnak be [15] egy termikus „ablaknyitási” folyamat következtében [16].

A „foglár—fogoly” komplexek szerkezeti leírására az endohedrális fulleréneknél alkalmazott jelölés használata alkalmazható. Ennél a jelölésnél a @ jeltől balra álló komponensek a „foglyok”, míg a „foglárok” a @ jeltől jobbra találhatók. Ily módon a C_{60} -ba lantán „bebörtönzésével” képződött vegyületet a $\text{La}@\text{C}_{60}$ képlet jelképezi. A „bebörtönzött” oldószert és céiumot tartalmazó Cram-típusú karcerandok [12] képlete



$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, $(\text{CH}_2)_4\text{O}$, $\text{CsCl}@\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{O}_{16}\text{S}_4$ és a Robson vegyületet [11] a $3/4\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $3/4\text{CH}_3\text{OH}@\text{Zn}/\text{CN}/\text{NO}_3/\text{tpt}/2/3$ képlet írja le.

A „foglár—fogoly” kémia nemcsak az itt ismertetett különböző típusú és alakú molekula konténerek képződésének tanulmányozásával foglalkozhat, hanem azzal a kérdéssel is, hogy vajon milyen jellegű kémiai reakciók játszódhatnak le a foglalár molekulák belső fázisába bezárt különböző „foglyok” között [5, 11].

IRODALOM:

- 1 Cram, D.J., Cram, J.M. *Science*, 1974, 180, 803—809
- 2 Aeschylus (525 to 456 B.C.). *The Choëphoroe* (translated by Sir G. Murry, taken from J. Bartlett, *Familiar Quotations*, C. Morley and L.D. Everett, Eds, Garden City Publ., Garden City, N.Y., ed. 11, 1944, 963 o.
- 3 Cram, D.J., *Science*, 1988, 240, 760—767
- 4 Kyba, E.P., Helgeson, R.C., Madan, K., Gokel, G.W., Tarnowski, T.L., More, S.S., Cram, D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2566—2571
- 5 Cram, D.J., Cram, J.M., *Container Molecules and Their Guests*, Monograph in Supramolecular Chemistry (Ed., J.F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, 1994
- 6 F. Vögtle, E. L. Boschke, (Eds), *Host-Guest Chemistry*, in *Topics in Current Chemistry Series*, Springer Verlag, Berlin 1982—1984, vols 1—3
- 7 Cram, D.J., Korbach, S., Kim, Y.H., Baczyński, L., Morti, K., Sampson, R.M., Kallemeyn, G.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 110, 2554—2560
- 8 Kroto H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., *Nature*, 1985, 318, 152—163
- 9 Braun T., Maczelka, H., Schubert, A., Vasvári, L., *Fullerene Research*, 1985—1993, World Scientific, Singapore, New Jersey, 1995
- 10 Braun, T., *ACH Models in Chemistry*, 1995
- 11 Cram, D.J., *Nature*, 1992, 356, 29—36
- 12 Heath, J.R., O'Brien, S.C., Zhang, G., Liu, Y., Curl, R.F., Kroto, H.W., Tittel, F.K., Smalley, R.E., *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 7779—7780
- 13 Weiske, T., Böhme, D.K., Hrusak, J., Krätschmer, W., Schwarz, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 884—886
- 14 Braun, T., Rausch, H., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, in print
- 15 Saunders, M., Jimenez-Vazquez, H.A., Cross, R.J., Mroczkowski, S., Gross, M.L., Giblin, D.E., Poreda, R.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 2193—2194
- 16 Murry, R.L., Scuzeria, G.E., *Science*, 1994, 263, 791—793