

Kémiai PANORÁMA

2011. évfolyam 2. szám

Ára: 690 Ft (előfizetőknek 590 Ft)

PASTEUR

A borkósavak sztereokémiája

FOLYADÉKKRISTÁLYOS KIJELZŐK

Mitől színes a TV képernyője?

TERRORELHÁRÍTÁS TÖMEGSPEKTROMETRIÁVAL

A repülőterek biztonságáért

TISZAZAF

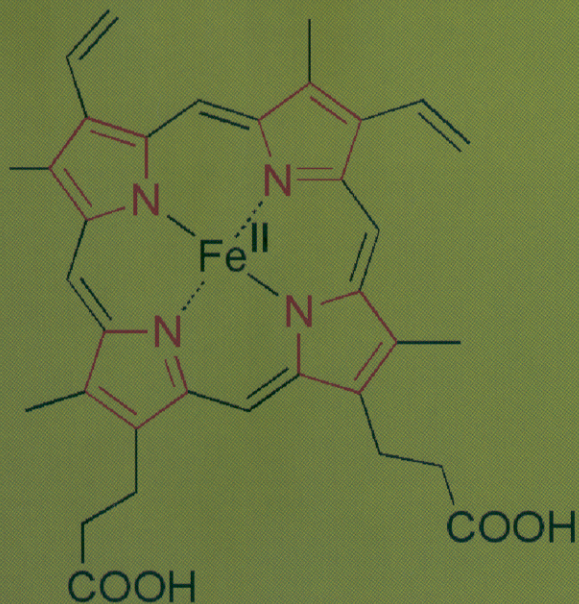
Tumorellenes hatóanyag forrása

FEKETE ÁFONYA

Flavonoidok jótékony hatása

MOLEKULÁK FOGYÓKÚRÁN

A gyógyszerfejlesztés költségeinek csökkentése



Kedves Tanárkollégák! És mindenki, akit a kémia és a kémia tanítása érdekel, vagy érdekelni fog!

2011 a kémia éve, és ebből adódóan az óvodáskortól az érettségiig minden korosztály számára életkorának és érdeklődésének megfelelő programokat, versenyeket rendeznek országsszerte. Időnként a bőség zavarával küszködünk, hogy a sok vonzó lehetőség közül melyiket is válasszuk.

De mi lesz az elkövetkezendő években? Reménykedjünk, hogy nem múlt kampányról van szó! Az érdeklődés felkeltése nagyon fontos, de talán még fontosabb, ezt folyamatosan ébren tartani, kielégíteni.

A Kémiai Panoráma és ezen belül a Kémia tanítása rovat is ennek a feladatnak szeretne megfelelni. A tanórai és azon kívüli kémia tanításban való felhasználhatóság érdekében az érdekes, köznapi témákat érintő szakmai - de a tanulók számára is érthető színvonalú - cikkeken kívül a „Kémia tanítása” rovatban szeretnénk fórumot biztosítani a közoktatásban tevékenykedő tanártársainknak is. Osszák meg egymással ötleteiket új tanítási módszerekről, versenyekről, írjanak cikkeket, amelyek a kémia tanítása során háttéranyagként jól felhasználhatók, és számoljanak be ezzel kapcsolatos tapasztalataikról.

A rovatban - ezen kívül - szeretnénk közérdekű információkkal is szolgálni, tanítási segédletekről, hírekről, újdonságokról.

Ez a rovat nem élhet a gyakorló tanárok részvétele nélkül! Egy lehetőség, amellyel reményeink szerint tanártársaink mind többen élni fognak. Ez a siker záloga!

Fogjunk össze a kémia tanítás hatékonyságának növelése és a kémia megszeretése érdekében!

Wajand Judit

Kedves Olvasóink!

A Kémiai Panoráma 6. számát tartja kezében. Megköszönjük eddigi érdeklődését és leveleit, amelyeket a panorama@chemres.hu címre küldött. Az olvasói levél megerősít bennünket abban, hogy törekvésünk nem hiabavaló. Kérjük, hogy folyóiratunkat továbbra is kísérelje figyelemmel, és tegye meg észrevételeit, javaslatait.

A szerkesztőség

A Kémiai Panoráma magazin az ÚMFT TÁMOP 4.2.3 KMR/1/2008-0006 pályázat keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával (3-6. számok), továbbá az MTA Kémiai Osztálya (4-6. számok) és a Servier Gyógyszerkutató Intézet (5-6. szám) támogatásával valósultak meg.



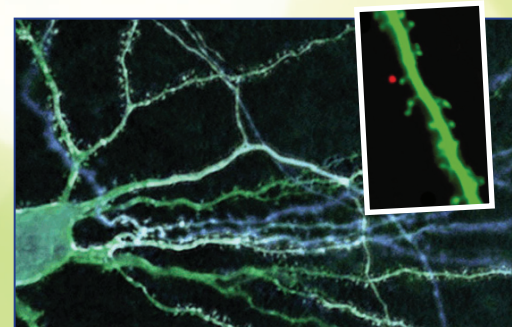
4-8 Louis Pasteur, a sztereo- kémikus

Joseph Gal (Simonyi Miklós fordítása)



9 Gyógyító mole- kulák növények- ben - A fekete áfonya

Köszegi Lidia

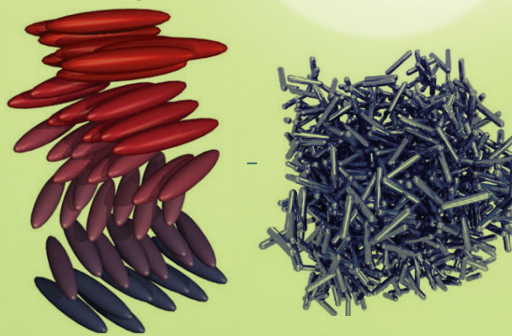


10-12 Börtönbe zárt molekulák

Héja László

13-16 Folyadékkristályos kijelzők

Horváth Gergő



17-20 Festékanyagok kémiája

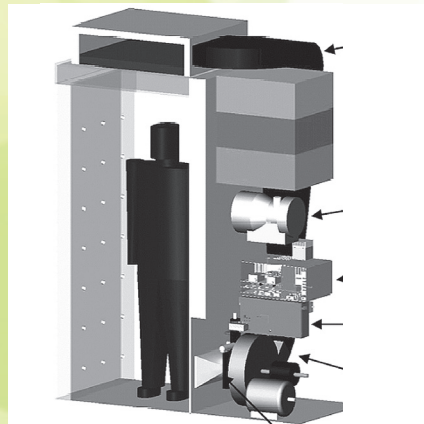
Varga Szilárd





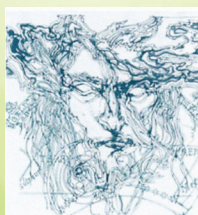
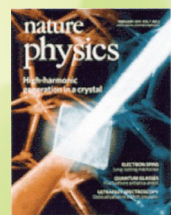
21-24 A terrorizmus ellen – tömegspektrometriával

Sztáray Judit, Vékey Károly



25-27 Hírek a kémia világából

Pálinkás Gábor



28-33 Nano- és mikrokapszulák

Telegdi Judit



34-37 Ternyő és taxol - Az év fája, a tiszafa kémikusszemmel

László-Bencsik Ábel



38-41 Molekulák fogyókúrán

Keserő György Miklós



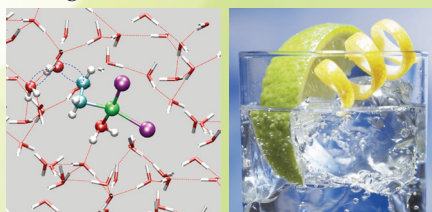
Entalpia dominált optimalás
 ΔH
Tervezett, specifikus kölcsönhatások



Entropia dominált optimalás
 ΔS
Aspecifikus kölcsönhatások, MW, logP

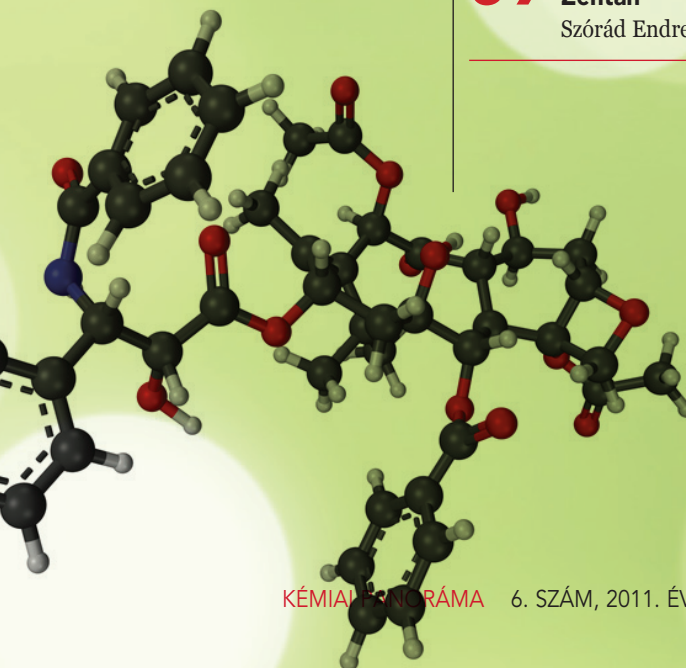
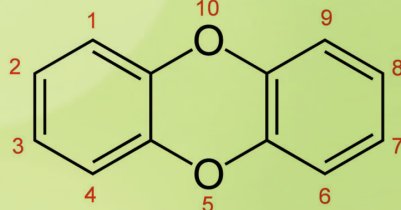
42-45 Kvantumkémiai szimulációk

Stirling András



46-49 Hogyan lesz a szennyvízből üveg?

Mohai Ilona, Panker Ádám Erik, Szépvölgyi János



50-51 Kutatótábor után és előtt

Lendvayné Győrik Gabriella



52-55 A kémia tanítása: Adalékok a titokzatos Torinói Lepelről; Hordozható laboratórium

Urbanovics Rita; Horváth Zsolt



56-58 Re-akció

Paszternák András



59 Kárpát-medencei kémiatábor Zentán

Szórád Endre

ÉLETUTAK

LOUIS PASTEUR,
A SZTEREOKÉMIKUS

Ebben a rovatunkban a természettudomány egy-egy nagy egyéniségének pályáját tekintjük át.

Louis Pasteur neve legtöbbünkben a nagy francia mikrobiológust idézi fel, a „pasztörözés“ és a veszetség elleni oltóanyag feltalálóját, a fertőző betegségek ellen végzett munkája folytán az emberiség jótévőjét. Jóllehet ez a kép helytálló, mégis elhanyagolja Pasteur munkásságának másik területét, a kémikusét. Valójában vegyésznek tanult, kémikusnak tartotta magát és nem részesült formális biológiai képzésben. Első nagy eredményét is a kémia területén érte el. Ez a királatos felismerése volt a molekulák szintjén, egy felfedezés, ami megalapozta a sztereokémiát, a kémiát három dimenzióban.

A sztereokémia korunk kémiájának alapvető területe, melynek fontos következményei vannak egyéb tudományokban, pl. a fiziológiában, farmakológiában, gyógyszerészetben, toxikológiában, klinikai orvostudományban.

Pasteur 1822. december 27-én született a kelet-franciaországi Dole városkában, nem messze Dijontól. Családi háttere szerény volt. Apja, Jean-Joseph Pasteur tímár volt, aki kitüntetéssel szolgált Napoleon hadseregében, anyja Jeanne-Etiennette Roqui a háztartást vezette. Első fiú gyermekük néhány hónapos korában meghalt, Louis mellett három lányuk született. Pasteur 6-éves korában a család Arbois-ba költözött.

A fiatal Pasteur az elemi iskolában átlagos tanuló volt, de művészi szinten rajzolt és festett: 13 és 20 éves kora között számos portrét készített családtagokról, barátokról, városi



Pasteur pasztell képe apjáról, 1842.



A Pasteur család háza Arbois-ban

Mármost nem nyilvánvaló-e, hogy a poláros fény síkját elforgató molekulák eme tulajdonsága a legközvetlenebb módon áll kapcsolatban e molekulák disszimmetriájával?

előkelőségekről. A képek alapján Pasteur ígéretes művésznek mutatkozott.

1843-ban beiratkozott az École normale supérieure (ENS) egyetemi szintű iskolába Párizsban, ahol középiskolai és egyetemi tanárokat képeztek. 1846-ban kapott diplomát majd Antoine-Jérôme Balard (a bróm felfedezője, 1802-1876) laboratóriumában folytatta doktori tanulmányait. Pasteur két doktori disszertációt nyújtott be, egyet fizi-



kai, egyet kémiai tárgyban; 1847-ben doktorrá avatták a Párizsi Egyetemen. Ezután kutatásainak tárgyául a krisztallográfiát és a borkősavak optikai aktivitását választotta.

Az optikai forgatóképességet François Arago (1786 – 1853) francia fizikus fedezte fel 1811-ben: azt találta, hogy a kvarc kristály elforgatja a síkban polarizált fény polarizációs síkját (ld. keretes írásunkat).

A fény transzverzális elektromágneses hullám, amelyben mind az elektromos térerősségvektor, mind a mágneses térerősségvektor merőleges a terjedés irányára és egymásra is. A természetes fényben egyik vektornak sincs kitüntetett rezgési iránya, minden rezgési irány azonos valószínűséggel megtalálható. Síkban polarizált (poláros) fényről akkor beszélünk, ha az elektromos térerősségvektor (és így természetesen a mágneses is, csak az elektromosra merőlegesen) egyetlen síkban rezeg. Ha a térerősségvektor végpontja körpályát - azaz a fény terjedése során csavarvonalat - ír le, a fény cirkulárisan polarizált. Az ilyen rezgés amplitúdójának nagysága nem változik, csak az iránya. A természetes fényből megfelelő szűrőkkel (polarizátorokkal) tetszés szerinti rezgésirányú fény kiválasztható.

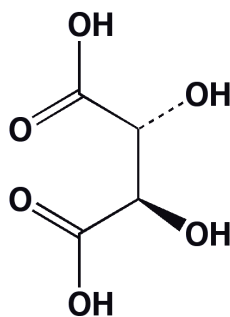
Jean-Baptiste Biot (1774 – 1862) a forgatóképességet megtalálta gáz és folyadék fázisban, valamint oldatokban is. Az 1840-es évek közepén már számos természetes anyagról (pl. borkősav, terpentinolaj, kámför, kinin, morfin, brucin, különféle cukrok, albumin, stb) kiderült, hogy a polarizált fény síkját nem-kristályos állapotban is elforgatják. Ezeket az anyagokat Biot „molekulárisan aktívoknak” nevezte, de a jelenség magyarázatát nem adta meg. Louis Pasteur kötötte össze az optikai rotáció jelenségét a molekulák szerkezetével, amikor felfedezte a molekuláris kiralitást.

A MOLEKULÁRIS KIRALITÁS FELFEDEZÉSE

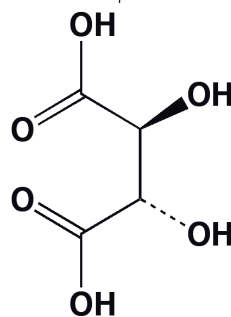
Pasteur 1848. január 20-án egy barátjának (Charles Chappuis) küldött levélben említi,

hogy új kutatási eredményeiről a Francia Tudományos Akadémián készül előadás tartani. A borkősav kristályokon végzett vizsgálatai vezettek a molekuláris kiralitás felfedezéséhez.

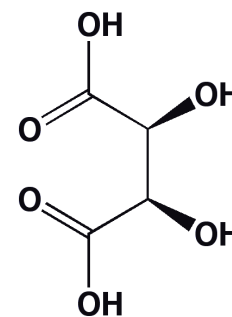
Pasteur a természetes előfordulású jobbraforgató borkősav [(+)-BS] nátriumammónium-sójának (NaNH₄-tartarát) kristályszerkezetét vizsgálta. A számos növényben előforduló (+)-BS könnyen nyerhető az erjedő mustból és a borból, mint borkő (kálium-hidrogén-tartarát), amit Pasteur idejében a textiliparban (festékadalék) és gyógyszerként (hánytatószer) is használtak. Pasteur összehasonlította a (+)-BS, és egy ezzel rokon sav, a para-borkősav (p-BS) NaNH₄-sóit. A p-BS egyetlen helyről volt elérhető, az Elzász (Alsace, vagy Elsass) területen fekvő Thann-ból, ahol egy borkősavgyár 1819-ben melléktermékként előállította. Ismert volt, hogy a (+)-BS és a p-BS elemi összetétele és általános tulajdonságai azonosak, de a két anyag különbözött kristályformában, oldhatóságban és egy optikai tulajdonságban: Biot megállapította, hogy a természetes borkősav jobbraforgató, míg a p-BS optikailag inaktív. A kémiai szerkezet fogalma (s így a borkősavak szerkezete) Pasteur idejében még nem volt ismeretes, ahogy ezt ma elemi szinten is tudjuk:



(+)-R,R-borkősav



(-)-S,S-borkősav



meso-borkősav

Eilhard Mitscherlich (1794-1863), híres vegyész és krisztallográfus, a (+)-BS és p-BS NaNH₄-sóinak kristályszerkezetét és fizikai tulajdonságait 1844-ben összehasonlította és az optikai forgatóképesség kivételével azonosnak találta, amire nem talált magyarázatot. Megjegyezte, hogy a két só optikai aktivitása ugyanazt a különbséget mutatja, mint a jobbraforgató, míg a p-BS sója optikailag

inaktív. A megfigyelést Biot megerősítette.

Pasteur azonban azt találta, hogy a p-BS NaNH₄-sója két különböző kristálytípus keveréke (mai szóval konglomerátum). E kristálytípusokat hemihedrális-nak (amelyekben a szimmetriát bizonyos kristálylapok megjelenése redukálja a holohedrális, teljes szimmetriát mutató kristályosztályhoz képest), továbbá enantiomorf-nak találta, azaz a kétféle kristálytípus egymás tükörképe volt, mint a jobb és bal kéz.

Amikor Pasteur a kétféle kristályformát mikroszkóp alatt szétválogatta, majd külön-külön feloldotta, az oldatok azonos mértékű, de ellentétes irányú optikai aktivitást mutattak. A jobbraforgató só a természetes (+)-BS NaNH₄-sójával bizonyult azonosnak. Az enantiomorf sók kristályainak oldatából felszabadított savak ugyancsak azonos mértékű, de ellentétes irányú optikai forgatást mutattak.

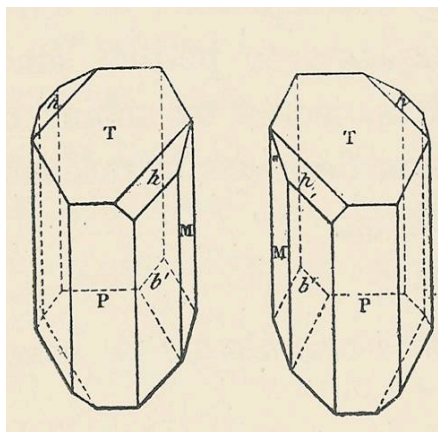
Pasteur megértette, hogy az oldatok forgatóképessége a jobbra- és balraforgató borkősavak molekuláinak kiralitásától származik és ezt a fontos felismerést az Akadémián tartott történelmi jelentőségű beszámolójában így fogalmazta meg:

„Mármost nem nyilvánvaló-e, hogy a poláros fény síkját elforgató molekulák eme tulajdonsága a legközvetlenebb módon áll

kapcsolatban e molekulák disszimmetriájával?”

Kísérleti eredményei alapján Pasteur arra következtetett, hogy a p-BS nem más mint a jobbra- és balraforgató borkősavak kristályainak 1:1 arányú keveréke, és maguk a borkősav molekulák királisak.

Pasteur 1848. tavaszán végezte kísérleteit (kb. a magyar forradalom napjaiban) és a felfedezéséről szóló beszámolót 1848. május



Pasteur rajza az általa 1848-ban szétválogatott NaNH₄-pBS enantiomorf kristályokról. A kristályok hemihedrális lapjait „h” betű jelöli. (A kristályok szerkezetéről ld. A kőbe zárt szépség című cikkünket a Kémiai Panoráma 2. számában).

22-én tartotta a Francia Tudományos Akadémián. Előadásának szövege az Akadémia közleményeiben (Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences) jelent meg a következő címmel:

Pasteur mint dékán a Lille-i Egyetemen 1857-ben



(IMAGES DE LA VIE ET DE L'ŒUVRE DE PASTEUR, Pasteur Valley-Radot, Flammarion, 1956)

„Beszámoló a kristályformák és a kémiai összetétel között létező kapcsolatról és a polarizációs forgatás okáról.”

1848 tavaszán Pasteur 25 éves volt.

Felfedezését a párizsi tudományos közönség nagy érdeklődéssel fogadta. Biot ragaszkodott hozzá, hogy Pasteur ismétlje meg kísérleteit az ő jelenlétében és az ő reagenseivel. Biot, aki ekkor már 74 éves volt, nagyra értékelte Pasteur munkáját és őt jóbarátjával fogadta. Jó tanácsokkal látta el a tudományos kutatás útvesztőivel és a francia tudományos élet merev és hierarchikus rendszerével kapcsolatban. 1848 októberében egy kiválóságokból álló akadémiai bizottság – melynek Biot és a kiváló vegyész Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) is tagja volt – nagy elismeréssel számolt be Pasteur kiralitási eredményéről. 1848 végén Pasteur-t a Strasbourgi Egyetem helyettes professzorává (professeur suppléant), majd néhány év múltán tényleges professzorrá (professeur titulaire) nevezték ki.

Pasteur felfedezése volt a molekulák háromdimenziós természetének első kísérleti bizonyítéka, ami a sztereokémia alapjait fektette le. Felfedezése abban az időben született, amikor a molekulák szerkezetéről és az atomok közötti kötésekről alig lehetett tudni valamit. A szén négy vegyértékét először csak 1858-ban javasolták, és az első spekuláció a telített szénatom tetraédes természetéről 1860-ban látott napvilágot. A korlátozott ismeretek ellenére Pasteur sejtette, hogy a molekulák kiralitása a kémián kívül a biológia területén is következményekkel jár és intuícióját az idő fényesen igazolta.

A kor fejletlen szerves kémiai fogalmai ellenére Pasteur új szakki-fejezéseket javasolt. Nyelvi tehetségének elismeréseként a francia nyelv akadémijának (Académie française) tagjává választották. A disszimmetria szót 1820-tól kezdve vezették be a francia nyelvbe a szimmetria hiányának kifejezésére, de Pasteur kezdte el a kiralitás értelmében használni. A kiralitás szó Lord Kelvin-től származik

(1894) és a kémiai használatban való meghonosodása óta (Mislow 1962) a disszimmetria használatát kiszorította a gyakorlatból.

Pasteur mintegy 10 éven át folytatta kutatásait a krisztallográfia, kémia és természetes anyagok optikai aktivitásának területén további értékekkel gazdagítva a korai sztereokémiát. Ezek: a diasztereoisomeria jelensége a királis molekulák területén, rezolválás megvalósítása diasztereoisomer sók frakcionált kristályosítása útján, enantiomer borkősavak racemizációjának megfigyelése, a meso-borkősav létezésének felismerése, melyben a molekula két királis fele egymás tükörképe, s így a molekula nem királis. Pasteur arra következtetett, hogy királis molekulákat csak élő szervezet hozhat létre, ezért a molekuláris kiralitást az élet megnyilvánulásának tartotta.

Pasteur-t 1854-ben a Lille-i Egyetem kémia professzorának és a Természettudományi Kar dékánjának nevezték ki. Itt új módszereket vezetett be a kémia tanításába. Kémiai üzemekbe szervezett látogatásokat, hogy a diákok első kézből lássák a kémia gyakorlati alkalmazásait. Ugyancsak szorgalmazta, hogy a kémiát saját történetének keretében tanítsák.

A BIOLÓGIAI ENANTIOSZELEKTIVITÁS FELFEDEZÉSE

1856-ban Pasteur figyelme a biológia felé fordult és az erjesztéssel kapcsolatos jelenségek tanulmányozásába kezdett. A 19. század közepén az erjesztésről kialakult kémiai elképzelések [Justus von Liebig (1803-1873), Jöns Jakob Berzelius (1779-1848)] szerint kémiai folyamatok játszottak benne lényeges szerepet. Pasteur rövidesen tekintélyes képviselője lett azoknak, akik szerint az erjesztés élő mikroorganizmusok tevékenységének következménye.

Alkoholos erjedés tanulmányozása közben Pasteur egy véletlen felfedezést tett: a laborasztalon maradt (+)-BS szennyezett vizes oldata megzavarosodott, ami az erjedés biztos jele volt. Régóta ismert volt, hogy a (+)-BS kalcium sója megerjedhet, ezért a legtöbbször a zavaros oldatot kidobták volna. Nem



így Pasteur, aki megvizsgálta az oldatot. Rájött arra, hogy az erjedés, ami könnyen átalakította a (+)-BS oldatot, hatástalan volt a (-)-BS esetében, s így felfedezte a biológiai enantioszelektivitást.

Három év után Pasteur elhagyta a Lille Egyetemet. 1857. október 22-én kinevezték az ENS Tudományos Kutatási Igazgatójának Párizsban. Röviddel párizsi érkezése után december 21-én előadást tartott a Tudományos Akadémián az alkoholos erjedésről. Előadásának végén a következő megjegyzést tette:

„Mielőtt befejezném, kérem az Akadémia engedélyét, hogy beszámolhassak olyan eredményekről, amelyeknek nagy jelentőséget tulajdonítok. Felfedeztem olyan borkósavas erjedést, ami könnyedén átalakítja a közönséges jobb-borkósvat, de hatástalan a bal-borkósva. Nos, ebből következik az a tény, hogy amikor para-borkósvat erjesztünk, ami a kétféle borkósav, a jobb- és a bal- molekuláris keveréke, ez felbomlik jobb-borkósva, ami erjed, és bal-borkósva, ami érintetlen marad. A bal-borkósav előállításának általam ismert legjobb útja a para-borkósav rezolválása erjesztés útján.“

A beszámolót a Comptes rendus tette közzé 1857-ben. Ez az első publikált észlelés egy biológiai folyamat enantioszelektivitásáról, ami megindította a jelenség fontosságának felismerését a biológiában.

PASTEUR, A TUDÓS

A molekuláris kiralitás felismerése forradalmi jelentőségű volt és, mint ismeretes, Pasteur munkássága a mikrobiológia és a fertőző betegségek területén hatalmas jótétemény volt az emberi egészség és az orvosi gyakorlat, az állatorvosi terület és a mezőgazdaság javára. Felfedezései rendkívüli tudományos intuíción, kivételes megfigyelőképességről és kiemelkedő kísérletező készségről tanuskodnak. Sikerei egyben merész kezdeményezéseinek, világos gondolatainak és célratörésének is köszönhetőek.

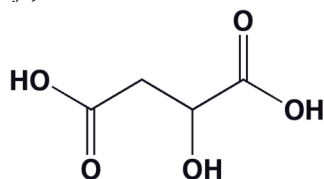
Mégis, mint bármelyik kutatót Pasteur-t is korlátozta korának korlátozott tudásanyaga. A korai sztereokémia lényegében az ő talál-

Pasteur felesége 1857-ben



(IMAGES DE LA VIE ET DE L'ŒUVRE DE PASTEUR, L. Pasteur Vallery-Radot)

mánya volt, de a ma hozzáférhető hatalmas mennyiségű információ ezen a területen ismeretlen volt az ő idejében. Nem lehet meglepő, hogy némely eredményének indoklásában hibázott. Így pl. feltételezte, hogy az általa nyert almasav meso- kell legyen a meso-borkósav analógiájára, és elvetette azt a lehetőséget, hogy az almasav racemát (mint tudjuk, az almasavnak nincs meso-formája).



almasav

Pasteur azt is feltételezte, hogy enantiomer tisztaságú (optikailag aktív) vegyületeket csak az élő szervezet hozhat létre. Ez a nézet már Pasteur életében is megdőlt.

Ma már felismerhető, hogy Pasteur legtöbb életrajzírója eltúlozta érdemeit és elfedte hibáit sokkal inkább félistennek ábrázolva őt, mint tökéletlenséggel is bíró embernek. Bizonyos, hogy az egyik legsikeresebb tudós volt, akiről tudunk, ugyanakkor csodálni való kvalitásai mellett emberi gyengéi is voltak.

Pasteur kultuszának torzításai már életében megkezdődtek az első életrajzában, amit veje, René Vallery-Radot (RVR) írt, és folytatódott röviddel halála után az RVR által írt monumentális életrajzban (La Vie de Pasteur). Ez jelentősen befolyásolta a később-

bi Pasteur-ról szóló írásokat, pl. amit Pasteur unokája Louis Pasteur Vallery-Radot (LPVR) írt.

Egy példa a kultusz által eltorzított írásokból éppen a molekuláris kiralitás felfedezésével kapcsolatos. Mint említettük, Pasteur az előadását az Akadémián 1848. május 22-én tartotta, amit a róla szóló beszámoló következőleg május 15-ére tesznek (LPVR, 1922). 1848. május 21-én, azaz egy nappal párizsi előadása előtt Pasteur anyja meghalt Arbois-ban. Értesülve anyja súlyos betegségről, Pasteur csak az Akadémián tartott előadása után utazott Arbois-ba. A rokon élet-rajzírók a dátumot egy héttel előbbre helyezték, valószínűleg védeni akarták Pasteur-t attól, hogy megszólják.

Pasteur konzervatív személyiség volt, erős hazafias érzelmekkel. Legendás nacionalista érzelmei olykor befolyásolták tudományos pályáját. A franciák vereségével végződő 1870-71-es francia-porosz háború után Pasteur legtöbb honfitársához hasonlóan erős németellenes érzelmeket táplált. Megfogadta például, hogy minden további tudományos dolgozatát az alábbi megjegyzéssel fejezi be:

„Gyűlölet Poroszországgal szemben, *revanzs, revanzs, revanzs!*“ Kutatást indított sör előállítására a német sörök kiszorítása céljából, és ragaszkodott ahhoz, hogy a módszere által előállított és Franciaországban forgalmazott söröket „A Nemzeti Bosszú Söre“ címkével lássák el. 1871-ben egy különösen keserű hangú levél kíséretében visszaküldte a Bonni Egyetemről 1868-ban kapott tiszteletbeli doktori diplomáját. Egy negyedszázaddal később – röviddel halála előtt – még mindig erősen megbántva utasította el a német kormány szándékát, hogy Porosz Érdemrendet adományozzanak neki.

Pasteur munkatílusa és ambíciói időnként durván érintették családi életét. Egy részlet abból a levélből, amit Pasteur felesége (született Marie Laurent, 1826 – 1910) 35. házassági évfordulóján lányához (Marie-Louise) és vejéhez (RVR) írt, jól jellemzi családi kapcsolatát:

„*Apátok mindig nagyon elfoglalt, keveset szólnak hozzám, keveset alszik, korán kel, egyszerűen azt az életet folytatja, amit ma 35 éve elkezdtem vele.*“

Ugyancsak jellemző Cécile (Pasteur négy lányának egyike) betegsége. 1866 májusában 12 éves korában tifuszt kapott Chambéryben. Pasteur Alès-ban Dumas kérésére a francia selyemipar védelme érdekében selyemhernyók betegségét tanulmányozta. Cécile betegségéről kapott riasztó hírek ellenére Pasteur Alès-ban maradt, majd Marie sürgető leveleire végül elment Chambéry-be. Három napig maradt ott, majd lánya állapotát némileg javulni látva visszatért Alès-ba, mert nem bízott munkatársai munkájában, amit távollétében végeztek. Cécile május 23-án meghalt. Jeanne, Pasteur egy másik lánya, 7 évvel korábban 1859 szeptemberében Arbois-ban 9 évesen halt meg ugyancsak tifuszból; Pasteur Párizsból késve érkezett, hogy még élve lássa őt. Egyik erős szimpátiát tápláló életrajzírója, Patrice Debré szerint Pasteur büntösnek érezte magát azért, hogy tudományos szenvedélyét családjá iránti szeretete elé helyezte és apja 1865-ben bekövet-

kezett halála után, amire Alès-ből ugyancsak késve érkezett, folyton menetségeket keresett a maga számára.

Összefoglalva, Pasteur felfedezései mérföldkövek a sztereokémia történetében. Ő a 19. század egyik legnagyobb tudósa volt és emberi gyengéi (melyik embernek nincsenek?) nem csökkentik érdemeit. 1895. szeptember 28-án halt meg. Halála 100. évfordulóján egy postabélyeggel emlékeztek rá.

Joseph Gal

(Departments of Medicine and Pathology
University of Colorado School of
Medicine)

Angolból fordította: Simonyi Miklós



További olvasnivalók:

1. Eliel EL, Wilen S. Stereochemistry of organic compounds. New York: John Wiley & Sons; 1994.
2. Kaufmann GB, Myers D. The resolution of racemic acid. A classic stereochemical experiment for the undergraduate laboratory. J Chem Ed 1975;52:777-781.
3. Dubos R. Pasteur and modern science. New York: Anchor Books; 1960.
4. Geison GL. Pasteur, Louis. In: Gillispie, CC, editor. Dictionary of Scientific Biography. New York: Charles Scribner's Sons; 1974. Vol. X, p 356-357.
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Louis_Pasteur
6. <http://www.randi-group.com/eng/cosasignifica.htm>
7. Pasteur Vallery-Radot L. A great life in brief. New York: Alfred Knopf; 1970.
8. Vallery-Radot M. Pasteur: dessins et pastels. Paris: Éditions Hervas; 1987.
9. Gal, J. The discovery of biological enantioselectivity: Louis Pasteur and the fermentation of tartaric acid – a review and analysis 150 years later. Chirality, 20:5-19 (2008).
10. Gal, J. When did Louis Pasteur present his memoir on the discovery of molecular chirality to the Académie des Sciences? Analysis of a discrepancy. Chirality, 20:1072-1084 (2008).
11. Gal, J. Louis Pasteur, language, and molecular chirality-I. Background and dissymmetry". Chirality, 23:1-16 (2011).



**Enantiomorf kristályok az 1995-ben
kiadott francia bélyegen**



A FEKETE ÁFONYA

A fekete áfonya (*Vaccinium myrtillus*) az erikafélék családjába tartozó gyümölcsstermő növény. Az erdélyi havasok jellegzetes gyümölcse. Észak-Európából származik, hazánkban ritka növény. Magyarországon a Sopron környéki és Vas megyei erdőkben fordul elő. A vadon élő állatok, medvék kedvenc tápláléka. Gyümölcsét már nagyon régi idők óta fogyasztják, az orvostudomány először a XVI. században említi. Gyógyászati felhasználását tekintve az egyik legsokoldalúbb növényünk.

Az apró bogvók számos, élettani szempontból értékes anyagot tartalmaznak: flavonoidokat (pl: catechin, antociánok), A-, B-, C-, és D-vitamint, cukrokat, pektint, valamint cseranyagokat, savakat (pl: tannin), króm és mangánvegyületeket. Kiemelkedően magas a kálium tartalmuk. Tartalmaznak továbbá kalciumot, vasat, magnéziumot, mangánt, cinket, ként és foszfort.

Az áfonya kivonatos formában gyógyszer-tárakban kapható. Terméséből és leveléből tea készíthető. Erősíti a kapillárisok falát, javítja a látást, a vérkeringést. Jótékony hatását bizonyították az agyi hajszálerek keringésének javításában is, ezért rendszeres fogyasztása javíthatja az időskori memóriazavarokat, segíthet megelőzni vagy csökkenteni az értelmi hanyatlást, az időskori demenciát. Segíthet megőrizni a szellemi frissességet.

A fekete áfonya levelének, akár nyersen fogyasztva is, enyhe vércukorszint-csökkentő hatása van. Emiatt „fekete inzulin” is hívják, mivel a levelében lévő mirtillin képes a cukorbetegség tüneteit csökkenteni. Az áfonya festékanyaga antioxidáns hatású, ezáltal megvédi a sejteket a szabad gyökök okozta károsodástól. Növeli a hajszálerek rugalmasságát. Száritott gyümölcsként használva megszünteti a hasmenést. A főzött áfonyapép

A flavonoidok vízben oldódó növényi festékanyagok, amelyek a gyümölcs héjában, szárában, kocsányában és magjában találhatóak. A flavonoidok - egyéb fenolos szerkezetű vegyületekhez hasonlóan - a növényi metabolizmus másodlagos termékei, a növényi sejtekben alapvető védelmi funkciót töltenek be. Szerepük a betegségek megelőzésében és az egészség megőrzésében bizonyított. Ezek az anyagok képezik az antioxidáns hatás gerincét. A flavonoidok hiánya (a vitaminokhoz hasonlóan) csökkent teljesítőképességű, betegségekre hajlamosító állapothoz vezet. Jótékony hatásúak a keringésre, védik a szívet. Roboráló hatással bírnak. Az antocián pigmentek (festékanyagok) erős antioxidánsok, segítik a káros UV sugarak által létrehozott szabadgyökök elleni védekezést. A szabadgyökök elektronhiányos molekulák, amelyek rendkívül labilisak, reaktívak és az elvesztett elektronegativitást a környező szövetekből próbálják pótolni, azok anyagából elektront vonnak el, ezzel oxidációt hajtanak végre és különféle biológiai molekulákat (zsírokat, fehérjéket és a DNS-t) károsítanak. E folyamatok eredménye a sejtek szétesése, a szövetek károsodása lehet.

A catechinek a zöld teában és más növényekben is előforduló flavonoidok, természetes antibakteriális anyagok, amelyekben pirocatechin szubsztituens szerepel.

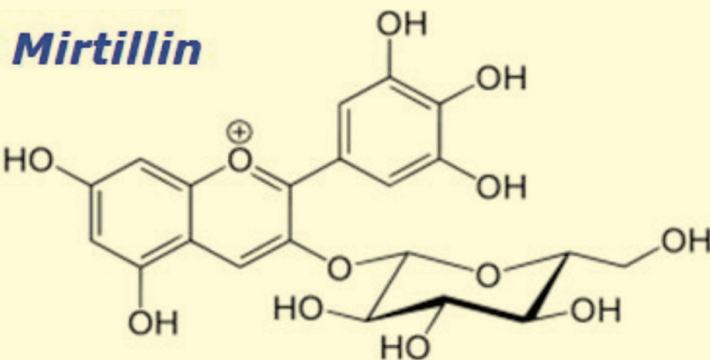
kiválóan alkalmas a nedvedző sömör kezelésére.

Használható még felső légúti megbetegedésekre, valamint epe- és húgykő-problémáknál.

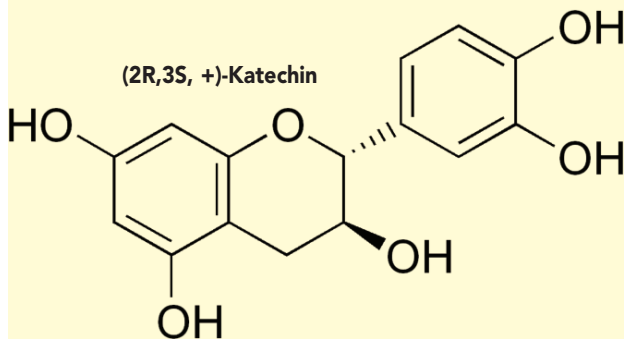
Baktériumölő hatással is rendelkezik.

A második világháború idején a pilóták vették észre, hogy amikor fekete áfonyát ettek, javult az éjszakai tájékozódó képességük. Ennek alapján kezdték el tudományosan vizsgálni a fekete áfonya hatásait, s ma már számos látászavar kezelésére használják; A-vitamin tartalma révén a farkasvakság gyógyítására szolgáló gyógyszer alapanyaga (lásd a Kémiai Panoráma 1. számát).

Kőszegi Lídia



A növény gyenge, leveles hajtásait, és érett termését gyűjtik. Bogyótermései mélykék színűek, hamvasak, ízük kellemes. A cserje május-júniusban virágzik, termése augusztusban érik. Termése oxálsav tartalmú, veseköves betegek óvatosan fogyasszák! Tea készítése: 3 evőkanálnyi szárított (előnyösen aszalt) termést fél liter vízben 10 percig főzünk, szűrjük és szódabikarbónával lúgosítjuk. Az adagot egy nap alatt fogyasszuk el!

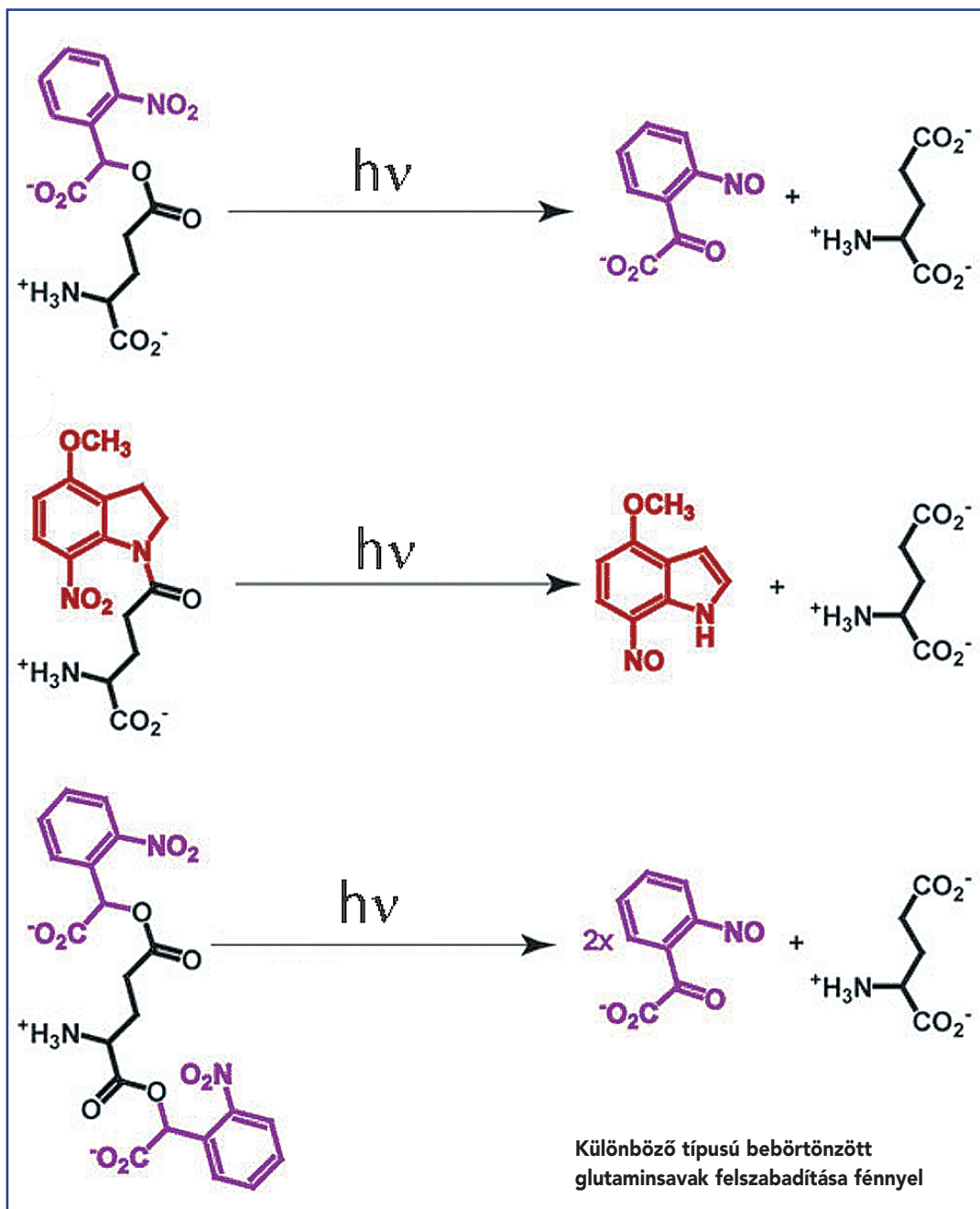




gai tükrében nem meglepő, hogy a fénytel történő aktiválást alkalmazzák a legelterjedtebben. Ezért nem maradt más hátra, mint hogy megalkossuk azokat a molekulákat, amik fény hatására egy biológiailag inaktív formából aktív állapotba tudnak kerülni.

Hol fogy az energia?

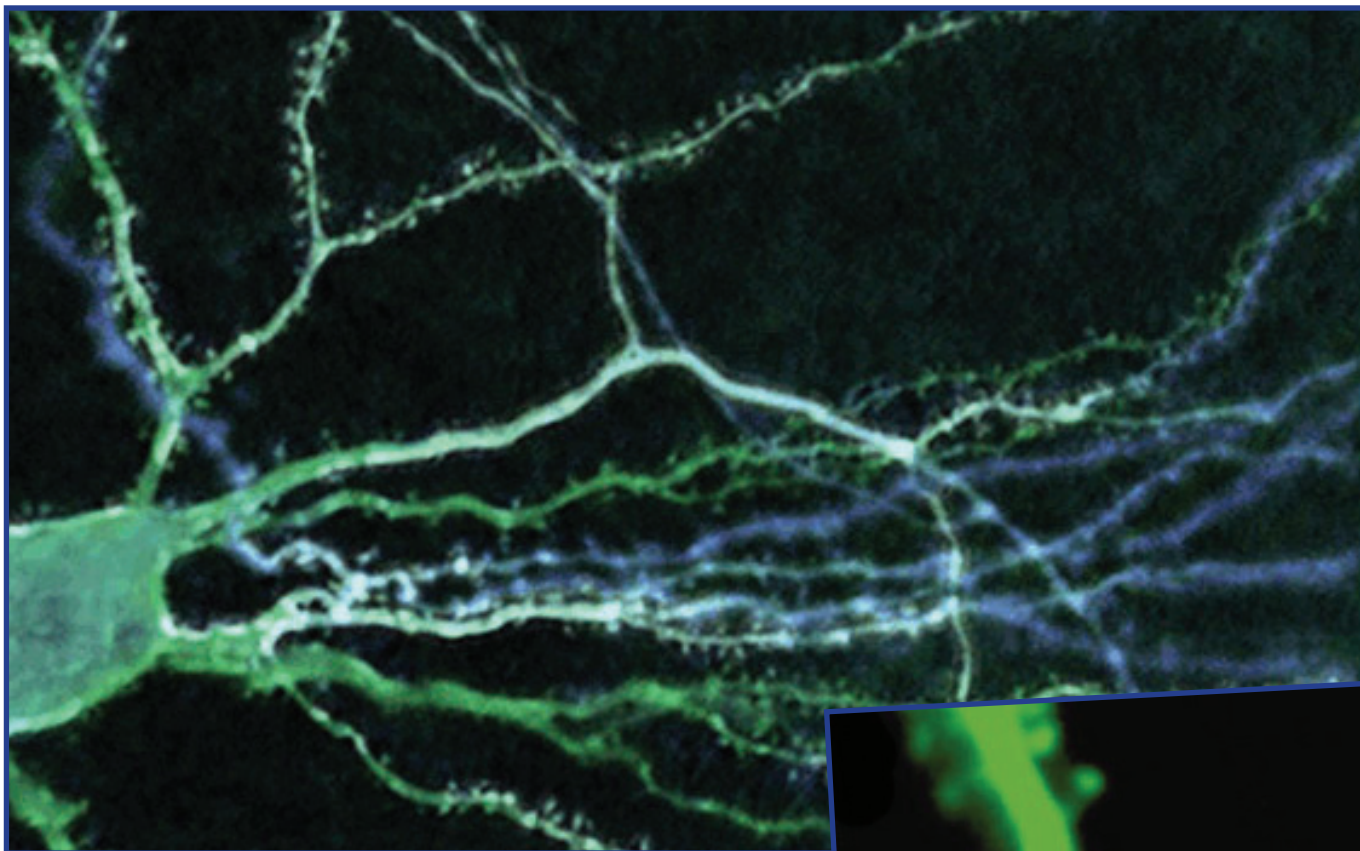
Az első ilyen vegyületeket már a hetvenes években létrehozták és egyben megalkották a nevüket is: „caged”, azaz ketrecre zárt molekuláknak hívták őket. Két biológiailag különösen fontos molekulának, az energiatároló ATP-nek és a hírvivő ciklikus AMP-nek készítettek el a bebörtönzött változatait. A bezárás elve, amit máig is alkalmaznak az ilyen típusú reakciókban, hogy a biológiailag aktív vegyülethez (esetünkben az ATP-hez, illetve a ciklikus AMP-hez) olyan funkció csoportot kapcsolunk, melynek révén a vegyület biológiai aktivitása megszűnt. Megvilágítás hatására azonban ez a csoport leszakad a molekuláról, így visszakapjuk az aktív formát. Az ATP esetében így lehetővé válik, hogy a sejt egy adott pontján hirtelen nagy mennyiségű ATP-t szabadítsunk fel egy fényfelvillanás segítségével és specifikusan vizsgálhassuk az ott zajló energiaigényes folyamatokat. Megtehetjük például, hogy egyetlen izomrostot aktiválunk egy teljes izomkötegből, hogy meghatározzuk annak hozzájárulását a végzett munkához, de akár a rostot felépítő fehérjék pontos szerepét is egyedileg vizsgálhatjuk e módszerrel.



Idegsejtek nagyító alatt

Az energiaigényes folyamatok részleteinek tanulmányozásán túl, a börtönbe zárt molekulák egy másik népszerű alkalmazása az idegrendszer vizsgálata. Az idegsejtek rendkívüli módon összetett struktúrák, amelyekben az információ feldolgozása sok-sok különböző alegységben, térbelileg elkülönülten megy végbe. Minden neuron több száz vagy akár

több ezer másik neuronhoz kapcsolódik és a közöttük létrejövő kapcsolódási pontok, a szinapszisok helye határozza meg, hogy mekkora hatást tudnak kiváltani a fogadó idegsejtben. Épp ezért kiemelkedő fontosságú, hogy az egyes szinapszisoknak az egész sejtre gyakorolt hatását külön-külön vizsgálhassuk. Ez persze hatalmas feladat, hiszen egy sejt akár több tízezer szinapszissal is rendelkezik. Szerencsére nagy felbontású képeken ezek



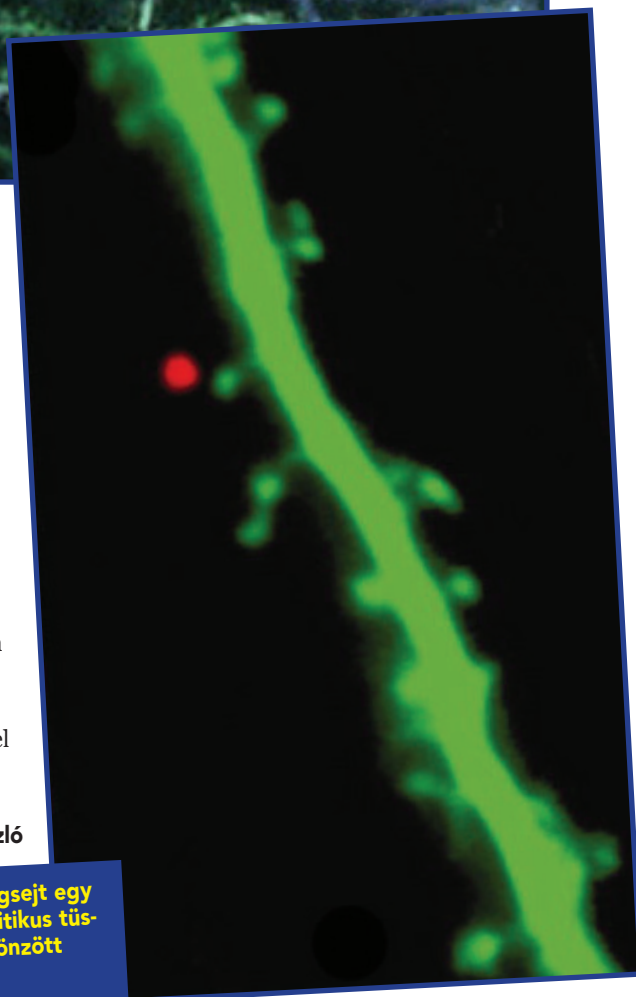
egy része jól felismerhető, ugyanis a serkentő típusú, glutaminsav által vezérelt szinapszisek többnyire a sejtek nyúlványairól, az úgynevezett dendritekről lelógó dendritikus tüskéken helyezkednek el. Ha ezeket egyenként szeretnénk vizsgálni, akkor természetesen nem tehetjük meg azt, hogy a mintát glutaminsavval kezeljük, hiszen akkor valamennyi szinapszis egyidejűleg aktiválódna. Szükségünk van olyan bebörtönzött glutaminsavra, amiből az aktív formát kizárólag egy-egy szinapszis közelében tudjuk felszabadítani. A vegyészek szerencsére több ilyen bebörtönzött glutaminsavat is szintetizáltak, így napjainkban lehetőség van arra, hogy segítségükkel az egyes szinapszisek mélységében is feltérképezhessük az idegsejtek működését úgy, hogy a mellékelt ábrán is látható módon a dendritikus tüskék közelében szabadítjuk ki a glutaminsavat börtönéből és az egyes tüskéken végiglépdelve megvizsgáljuk azok aktivitásának hatását a teljes sejt működésére.

Az itt bemutatott példán túl

számos olyan terület van, ahol a bebörtönzött molekulákat felhasználják. Nem csak nukleotidokat (ATP) és kismolekulás neurotranszmittereket (glutaminsav), de ionokat (Ca_2^+), jelátviteli utakat szabályozó vegyületeket (IP_3), génexpressziót moduláló hormonokat (β -ecdysone), sőt RNS és DNS fragmenseket és teljes fehérjéket (például G-aktin, protein kináz A) is előállítottak már bebörtönzött formában. Ahogy máskor is bebizonyosodott, a kémia itt is olyan hasznos eszközöket képes létrehozni a biológiai kutatás számára, amivel korábban elérhetetlen részletességgel válnak vizsgálhatóvá a legkülönbözőbb élettani folyamatok.

Héja László

Egy idegsejt fluoreszcens képe, valamint az idegsejt egy apró részének, a mintegy 0,5 μm méretű dendritikus tüskének aktiválása lézertény felvillanással bebörtönzött glutaminsav segítségével (www.nature.com)





Folyadékkristályos kijelzők

Az LCD kijelzők előnye nagy fényerejük: nappali fény mellett is jól látható a kép.

Szórakoztató elektronikai és mobil-kommunikációs eszközeink kijelzőjének felbontása és kontrasztaránya napról-napra nő. A kezdeti fekete-fehér folyadékkristályos kijelzőktől (LCD = liquid crystal display) nagy utat tettünk meg a legújabb, az emberi szem felbon-

az LCD megjelenítők működésének.

Az első folyadékkristályt (LC) Friedrich Reinitzer osztrák botanikus fedezte fel 1888-ban. Megfigyelte, hogy ha egy répából

kinyert kristályos anyagot, a koleszterin-benzoátot melegíti, akkor az opálos folyadékká alakul (145°C), majd a hőmérséklet további emelésével kitisztul (nematikus átmenet, 179°C). Lehmann német fizikus polarizációs mik-

folyadékkristály átmenet hő hatására következik be, termotróp anyagoknak nevezzük. A szilárd-folyadékkristály fázisátmenethez képest a folyadékkristály-folyadék átmenethez kevesebb energia szükséges. Ebből adódóan a folyadékkristályok jóval érzékenyebbek a hőre. Gondoljunk csak a szélsőséges hőmérsékleti körülmények között furcsán

A folyadékkristályok három nagy csoportra oszthatók: szmektikus, nematikus és királis nematikus típusúra

szilárd



szmektikus



folyadékkristály típusok



folyékony



tását megközelítő pontsűrűséget kínáló színes képernyőkig (retina display®).

A folyadékkristályok kettős tulajdonságú anyagok, amelyekben ötvöződnék a folyadékok és a kristályos szilárd anyagok bizonyos jellemzői. A folyadékokhoz hasonlóan folynak, de bizonyos mértékű molekuláris rendezettséget is mutatnak, ami a kristályos anyagok jellegzetessége. A szokásostól eltérő elektromos és termikus tulajdonságaik számos felhasználási módot kínálnak (kijelzők, optikai kapcsolók, fényképezőgépek elektromos zárjai, fényre sötétedő tükrök, hőmérők stb.). Egyes folyadékkristályok esetében a feszültség változtatásával lehetőség van a molekuláris rendezettség szabályozására. Ez utóbbi jelenség az alapja



nematikus

dékon, és úgy találta, hogy az az anizotrop kristályokra jellemző kettős törést mutat. Tőle származik a folyadékkristály elnevezés.

A folyadékkristályok típusai

Az olyan anyagokat amelyekben a szilárd-

roszkóppal később további vizsgálatokat végezt az opálos folya-

A TN (csavart nematikus) LCD-k alapja a helikális szerkezet precízen szabályozott újra-rende- zése elektromos áram segítségével.

viselkedő LCD-kre. A hőmérsékletre való érzékenységből azonban előnyt is lehet kovácsolni! Bizonyos LC-k színe például függ a hőmérséklettől, és általa hőmérőnek is alkalmasak. LC alapú hőmérőt használnak például a gyógyászatban (orvosi thermográfia), valamint az elektronikai iparban a rövidzárlatok helyének nagy pontosságú meghatározásához. Míg a termotróp folyadékkristályokban a hőmérséklet változ-

tatásával történik a fázisátmenet, az ún. liotrop folyadék-kristályokban a hőmérséklet mellett koncentráció változtatásával is fázisátmenetet lehet előidézni. A harmadik csoportba a metalotrop LC-k tartoznak, ezek a folyadék-kristályok a szerves komponensek mellett szeretlen is tartalmaznak, bennük a hőmérséklet és koncentráció változásán túl a szerves és szeretlen összetevők arányának változtatásával is indukálni lehet az LC átmenetet.

A folyadék-kristályokat Friedel német fizikus 1922-ben szerkezetük alapján három csoportba sorolta. Az ún. szmektikus folyadék-kristályokban a henger alakú molekulák monomolekuláris rétegekben szorosan egymás mellé rendeződnek. A szappanok szerkezetét idéző elrendezésben a rétegek síkja merőleges a molekula tengelyére, és az egyes rétegek elcsúszhatnak egymáson. A mind



térbeli, mind orientációs rendezettséget mutató szmektikus folyadék-kristályokkal szemben a nematikus folyadék-kristályokban az egyes molekulák hossz tengelyük mentén elcsúsztak egymáson. Itt

Az első LCD átlagos irányultságról beszélhetünk, melyet orientálisan rendezettek is

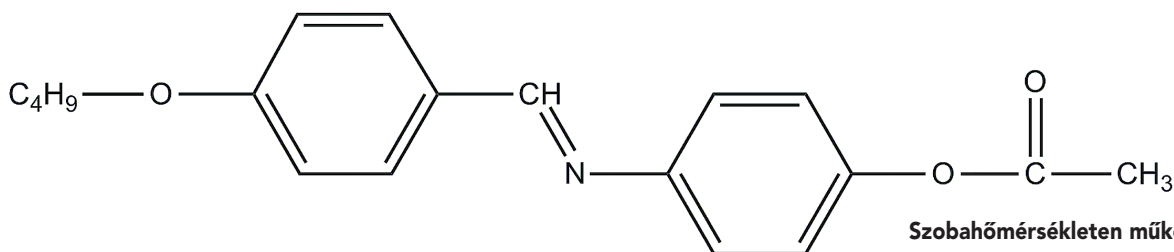
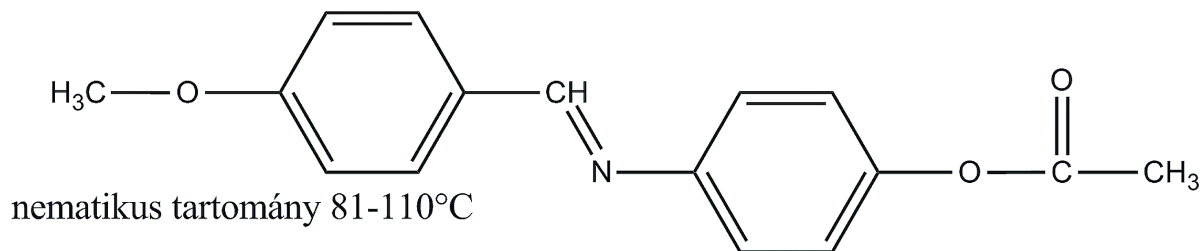
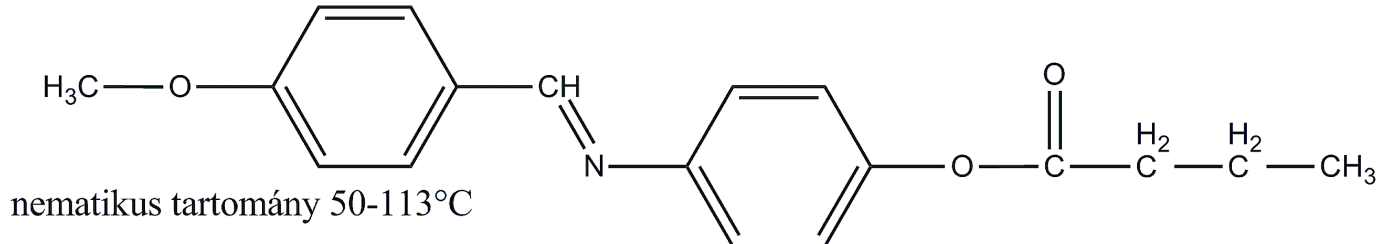
hívhatunk. Végül a harmadik csoportot a királis nematikus (koleszterikus) folyadék-kristályok alkotják. Ezek szintén réteges szerkezetűek, az egyes rétegeken belül a molekulák irányultsága a szomszédos síkktól is függ. Ez a körülmény egyfajta csavart szerkezetet eredményez, melynek hatására a kristályok a fény polarizációs síkját elforgatják. Nevüket onnan kapták, hogy a legtöbb ilyen molekula koleszterin származék, noha maga a koleszterin nem folyadék-kristály.

Richard Williams 1962-ben észrevette, hogy bizonyos folyadék-kristályok (pl: p-azoxi-anizol, op: 120°C) elektro-

optikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Az ő munkáját folytatva pár évvel később George Heilmeier felfedezett egy új hatást, amely az első – dinamikus szóráson (DSM = dynamic scattering mode) alapuló – LCD kijelzőhöz vezetett.

Ha egy nematikus folyadék-kristályt vékony rétegben két üveglap közé helyezünk, akkor a molekulák az üveglap síkjára merőlegesen rendeződnek, és a fényt átengedik. Amennyiben az üveglapok belső felületére vezető réteget viszünk fel, feszültség hatására a molekulák az elektromos tér irányába rendeződnek. Az elektromos áram hatására keletkező ionok a molekula szerkezetét megváltoztatják, és fényszóró központokat hoznak létre. A központok megtörik a fényt, és az elektromosság hatására kihérednek (ld. 5-ös szám az ábrán). Ezen ionos vezetés miatt létrejövő fényszórást nevezzük dinamikus fényszórásnak (DSM). Az LCD kijelzők prototípusának tekinthető első, DSM kijelzőkben az elektrolízis elkerülése érdekében váltakozó áramot használtak.

A folyadék-kristályok széles körű alkalma-



Szobahőmérsékleten működő folyadék-kristály komponenseinek szerkezete



zásához elengedhetetlen volt egy olyan LC fejlesztése, amely viszonylag tág hőmérséklettartományban megbízhatóan működik. Az 1960-as években Joseph Castellano és Joel Goldmachek vegyészek több molekula kombinálásával szobahőmérsékleten működő folyadékkristályokat állítottak elő és ezzel megindulhatott az LC-k széleskörű felhasználása. Érdekes módon, külön-külön az egyes komponensek nematikus tartománya a szobahőmérsékletnél magasabb.

Mivel a folyadékkristályban a folyamatos mozgókép előállításához szükséges átrende-ződés viszonylag gyors és reverzibilis, ezért már az 1960-as években felmerült az ötlet, hogy alkalmasak lehetnek a katódsugárcső- ves TV-k helyettesítésére. Az első próbálko- zások egyike egy 2x18 pixelből álló szürke árnyalatú LCD, ami az NTSC (29.97 fps) szabványnak megfelelő képráfrissítést tudott.

A DSM megjelenítők nagy fogyasztásuk és a viszonylag rövid élettartamuk miatt nem terjedtek el. Ezekre a problémákra kínált megoldást a James Fergason által 1969-ben kifejlesztett csavart nematikus (twisted-nematic: TN) hatáson alapuló technológia. Ez vezetett 1972-ben az első kereskedelmi forgalomban kapható termékhez: egy órához. A legtöbb mai LCD monitor szintén ezen az elven működik.

A csavart nematikus (TN) panel

Az eddig elmondottakból látjuk, hogy a folyadékkristályok nem bocsátanak ki fényt, ezért leolvasásukhoz mindig szükséges vala-

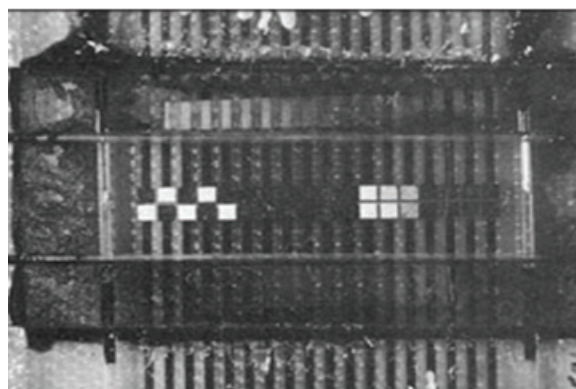
milyen fényforrás használata. Ennek megfelelően megkülönböztetünk transzmissziós és reflexiós LCD-eket. Reflexiós kijelzőkben a fényforrás a kijelző előtt, a transzmissziós- ban pedig a kijelző mögött helyezkedik el. Reflexiós kijelzőket használnak pl. a túra GPS (Global Positioning System) készülékek- ben, ahol fontos az alacsony fogyasztás. Ezek a kijelzők erős napfényben is jó képet adhat- nak, ellentétben a transzmissziós megjelení- tőkkel, amelyeknek nagy problémájuk, hogy erős napfényben nem jól látszódnak.

A háttérvilágításként szolgáló fényforrás lehet hideg katód fénycső vagy fotodióda (LED = light-emitting diode). A LED-es tech- nológiának számos előnye van a fénycsövek- kel szemben: alacsonyabb fogyasztás, nagyobb fényerő, és a gyártáshoz nem hasz- nálunk fel higanyt.

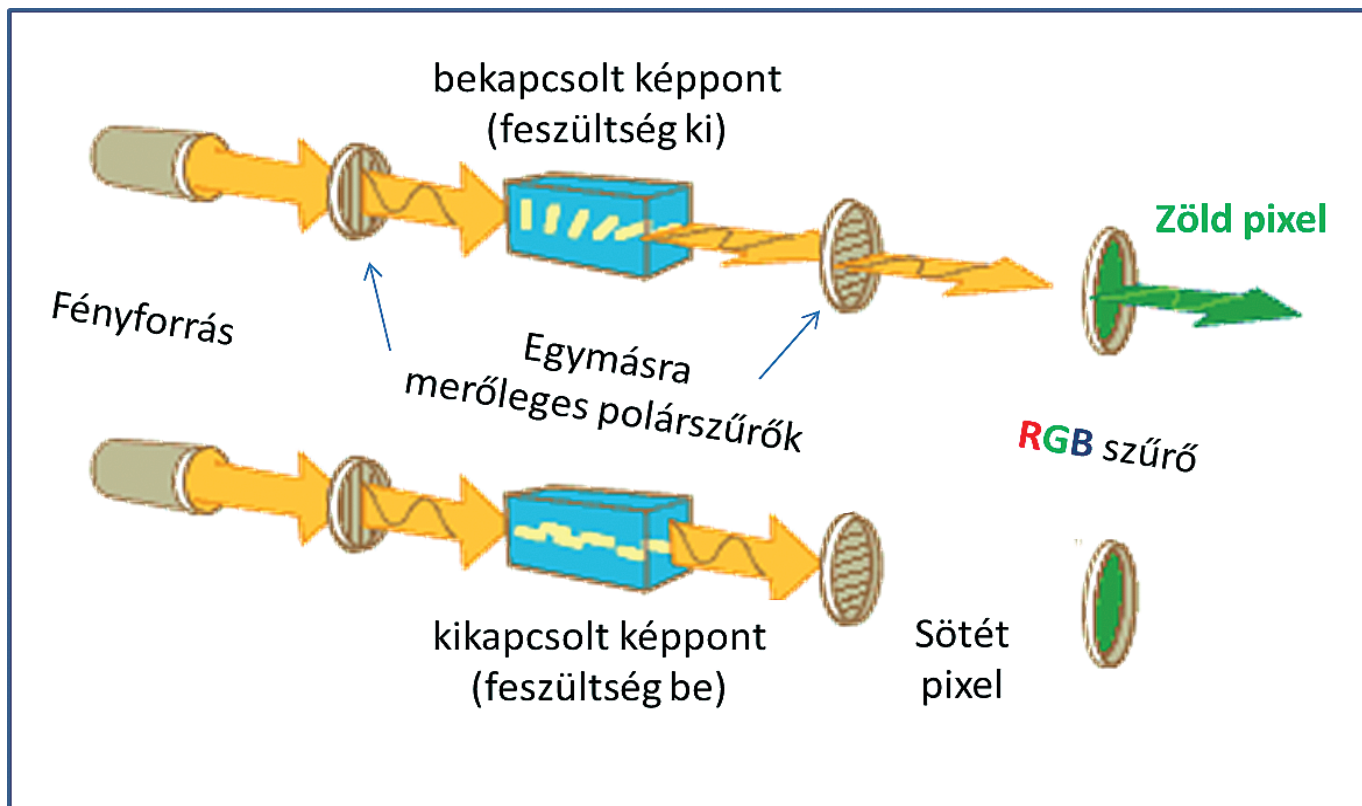
A TV monitorok egyik fontos jellemzője a kontraszt arány. A dinamikus kontrasztarány növelése érdekében a gyártók egy „trükköt” alkalmaznak: a háttérvilágítás erősségét a megjelenített tartalom átlagos fényereje sza- bályozza. Ha egy tökéletesen fekete képnél tizedére csökkentjük a fényerőt, akkor az tíz- szeresére növeli a dinamikus kontraszt érté- két, ám ez természetesen befolyásolja a kép többi részét (pl. a filmek végén látható fekete háttérű stáblista fehér betűi beszürkülnek). A dinamikus kontrasztarány könnyen megté- vesztheti a vásárlót, a teljesítmény mérésére sokkal megbízhatóbb paraméter a statikus kontraszt, ahol a fekete és fehér fény erejé- nek (cd/m^2) arányát ugyanolyan beállítások mellett mérik.

A TN panel működési elve eltérő, de fel- építése hasonló a DSM-hez: két vezető réteg- gel bevont üveglap között helyezkedik el a folyadékkristály. Az üvegfelületek belső olda- lain lévő átlátszó elektródák (indium-ön oxid) felületén egy, a síkon belül párhuzá- mos, de az egyes lemezek egymásra merő- leges rovátkákat alakítanak ki, amelyek elő- segítik a folyadékkristály helikális szerkezet- be rendeződését. A két üveglap külső felüle- tén lineáris polárszűrő réteg van, és a szűrők egymásra merőleges síkban polarizálják a fényt.

A TN-LCD-k alapja ennek a helikális szer- kezetnek precízen szabályozott újra rendezé- se elektromos áram segítségével. Ha nem kapcsolunk feszültséget a kristályra, akkor annak csavart szerkezete 90° -al elforgatja a fény síkját, ezért a fény akadálytalanul átjut a második polár szűrőn (világos pixel). Ellenben feszültség hatására a molekulák beállnak az elektromos tér irányába, a fény síkját nem forgatják el, ezért a második polárszűrő kiszűri a fényt (sötét pixel). A feszültség pontos szabályozásával a polarizá- ció mértéke, így az átengedett fény mennyi- sége is szabályozható. Ha a pixelekre piros- zöld-kék (RGB) szűrőket teszünk, akkor szí- nes képet is kaphatunk. Tegyük fel, hogy az áteresztett fény mennyiségét 64 szinten tud- juk szabályozni (2^6). Ha három színünk van, akkor $(2^6)^3=2^{18}$ különböző szintet tudunk meg- jeleníteni (18 bites színmélység). A mindős- sze 64 szinten történő szabályozást az LC-k gyors átrende-ződésének szükségessége indo- kolja, amely függ a rákapcsolt feszültség-



Balra: 2*18 pixelből álló mozgókép megjelenítésére képes DSM LCD. Jobbra: modern TN paneles televízió



A TN panel működése. Fent (bekapcsolt pixel) a csavart szerkezetű folyadékkristályra nincs feszültség kapcsolva, az első polárszűrőn áthaladó fényt 90°-al elforgatja, így a fény átjuthat a második polár-, majd a fényszűrőn is. Lent (kikapcsolt pixel) a cellára kapcsolt feszültség a kristály csavart szerkezetét megszünteti, ezért az nem forgatja el a fényt, ami így nem jut át a második polárszűrőn.

különbségtől. A gyors pixel válasz elengedhetetlen a gyorsan változó képi információ leképezéséhez (játékok, filmek). Ha megnézzük számítógépünk színbeállításait, akkor nagy valószínűséggel mégis 18 bitnél nagyobb színmélységet látunk. Bár a legtöbb monitor fizikailag valóban csak 218 színt tud megjeleníteni egy trükk alkalmazásával a monitor színterét (color space) ki lehet bővíteni. Az eljárás szemünk és agyunk azon tulajdonságára épít, amely átlagos színként érzékeli két szín gyors egymásutánban történő felvillanását.

Komolyabb grafikai munkára érdemes IPS (in plane switching) paneles monitort választani. Az ilyen típusú monitorok színhűsége és betekintési szöge nagyobb, mint a TN rendszerű monitoroké. Nevüket onnan kapták, hogy bennük a folyadékkristály mozgása párhuzamos a panel síkjával. Ezekkel a megjelenítőkkel elérhető a színenként 10+ bites felbontás, ami egyenletesebb színgradient eredményez alacsony kontrasztnál is. Régebben az IPS

megjelenítőket csak kevesen engedhették meg maguknak, mára azonban megjelentek táblaszámítógépekben, sőt mobiltelefonokban is.

Ajövő ígérete

A folyadékkristályos kijelzők az elmúlt pár évtizedben hatalmas fejlődésen mentek keresztül, és szinte az élet minden területén megjelentek. Nélkülük a – mára egyre inkább igényelt – mobilitás csak nagyon nehezen lenne megvalósítható. A technológiának azonban vetélytársai is akadnak. Az OLED (Organic light-emitting diode) alapú kijelzőkben minden egyes pixel egy piros zöld vagy kék szerves alapú LED így nincs szükség háttérvilágításra. Ebből fakadóan a kontrasztarány is magasabb lehet mint az LCD-nél, a fekete szín egyszerűen a LED kikapcsolásával előállítható. Ez egyben azt is jelenti, hogy a kijelző fogyasztását a megjelenő tartalom is befolyásolja. Különbséget jelent, hogy fehér alapon fekete betűket jelenítünk meg vagy for-

dítva. Az OLED kijelzők terjedését egyelőre hátráltatja a magas ár és az LCD-nél rövidebb élettartam, de a technológia lehetővé teszi a hajlékony, átlátszó és rendkívül vékony (azaz háttérvilágítás nélküli) kijelzők gyártását is, így számos gyártó nagy fantáziát lát bennük.

Horváth Gergő



Ajánlott irodalom:

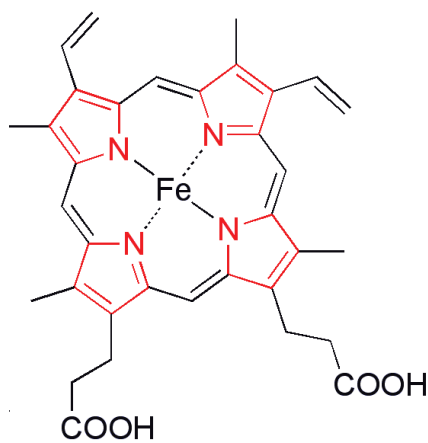
1. Hirohisa Kawamoto: *The History of Liquid-Crystal Displays*, IEEE, 2002, DOI 10.1109/JPROC.2002.1002521
2. Joseph A. Castellano: *Liquid Gold: The Story Of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*. World Scientific Publishing Company, 2005
3. http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Vikuiti1/BrandProducts/secondary/optics101/
4. http://www.geeks.hu/technologiak/081217_statikus_vs_dinamikus_kontrasztarany



FESTÉKANYAGOK KÉMIÁJA

„Mostan színes tintákról álmodom...” (Kosztolányi Dezső)

A vér színe számos irodalmi és képzőművészeti alkotásban fontos szerepet kap. Mivel a vér színe leginkább a pirosra hasonlít, ezt a színt gyakran társítják az élettel. Vajon milyen vegyület okozza ezt a színt? Érdekes módon az erre a kérdésre adható válasz nemcsak a festékanyag leírását, hanem a vörös vértestek alapvető funkcióját, az oxigén és szén-dioxid szállításának folyamatát is magában foglalja. A kérdéses vegyület a hem, amely egy úgynevezett porfirin vázas vegyület, egy vas atomot is tartalmaz. A porfirin vegyületek családjának tagjai a természetben lépten-nyomon fellelhető kémiai anyagok, amelyek mindenhol kulcsfontosságú szerepet töltenek be. Az esetek jelentős részében különböző fématomok is kapcsolódnak hozzájuk, általában vas (hem), magnézium (klorofill), kobalt (B12 vitamin). Megtalálhatók a májban, ahol a különböző gyógyszerek, illetve idegen eredetű kémiai anyagok lebontásában, vízben oldhatóságuk növelésében nélkülözhetetlenek (ilyen például a citokróm P450). A növények napenergia hasznosításáért, illetve a zöld színéért felelős vegyület a klorofill.



A hem molekula (pirossal a pirrol gyűrűket jelöltük)

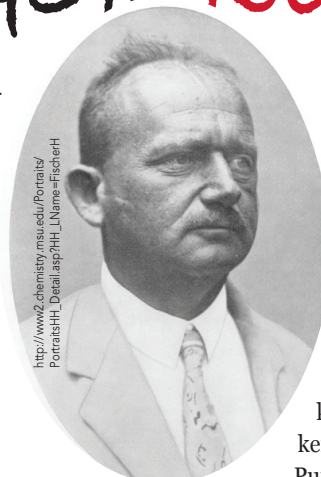
A vegyészeket régóta foglalkoztatja a természetes szénvegyületek megismerése, így a vér színét adó pigmentet is sokan vizsgálták. A természetes szerves vegyületek elkötelezett kutatója volt Hans Fischer (1881-1945; névrokona és munkatársa az ismert Emil Fischernek, lásd Kémia Panoráma 3. szám).

Fischer korának kiváló kutatója volt, aki egyetemi diplomát szerzett az orvosi tudományokból és kémiaiából is. Céljával tűzte ki a vér színét adó piros színű anyag mesterséges előállítását, szintézisét. Célja eléréséhez szükséges volt William Küster munkássága, aki 1912-ben állapította meg a hem feltételezett szerkezetét, különböző bomlástermékeinek vizsgálatával. A hem középpontjában egy kétszeresen pozitív töltésű vas ion helyezkedik el, ezt fogja körül egy gyűrűs rendszer, amely négy nitrogéntartalmú, ún. pirrol részletből áll. A pirrol egységeket szénhidrogén hidak kapcsolják egymáshoz, továbbá egyszerűsítve két kovalens és két hidrogénkötés a vashoz. Az így létrejövő vörös pigmentet a globin nevű fehérje veszi körül és ez a komplex vegyület lesz a vörösvértestek központi oxigén és szén-dioxid szállító része.

Fischer 1929-ben a hem molekulát állította elő előleges körülmények alkalmazásával, amely eredményét a következő évben Nobel-díjjal jutalmazták. A hem növényi rokonának a klorofillnak az előállítására még majdnem harminc évet kellett várni. Ezt a különösen nehéz feladatot R. B. Woodward (1917-

1979) oldotta meg.

Az emberiségnek elbű-



http://www2.chemistry.msu.edu/Portals/Portals/H_Detail.aspx?H_LName=FischerH

Hans Fischer
(1881-1945)

völő színeket adó gyönyörű vegyületek már az ókor emberét is arra sarkallták, hogy különböző természetes eredetű festékeket használjon. Az egyik legismertebb ezek közül az, amelyet a görögök a porphura (πορφύρα = bíbor) szóval írtak le. E szó a görögbe a környező népek nyelvéből került, a tenger mélyén rejtőző Purpura és Murex családokba tartozó puhatestűekre utalva. E puhatestűek az ókor felbecsülhetetlen értékű festékének, a türo-

szi bíbornak a forrásai voltak. Ezt a ritka festéket, melynek ára az aranyéval vetek-

A bíborszínű festéket csak uralkodók engedhették meg maguknak

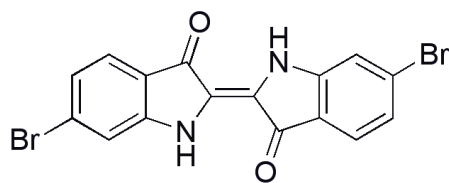
”

dett, az uralkodók és arisztokraták engedhették csak maguknak. Ezért vált a bíbor az uralkodók színévé. Mindemellert egy szerencsés tulajdonság is társult ehhez a festékhez; a vele színezett ruhák különösen hosszú ideig megőrizték eredeti színüket, ami

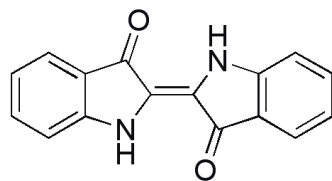
az értékes kelméknél kifejezetten előnyös volt. A szín tartósságát jól érzékelteti Plutarkosz leírása, aki arról számol be, hogy Nagy Sándor a perzsáktól zsákmányolt olyan bíbor szöveteket használt, amelyeket 190 évvel korábban görög ruhafestők készítettek. A további keleti hódításokkal a görögök eljutottak egészen Indiáig, ahol újabb textil festési eljárásokat és színezékeket ismerhettek meg.



Justinianus bizánci császár bíbor öltözetben

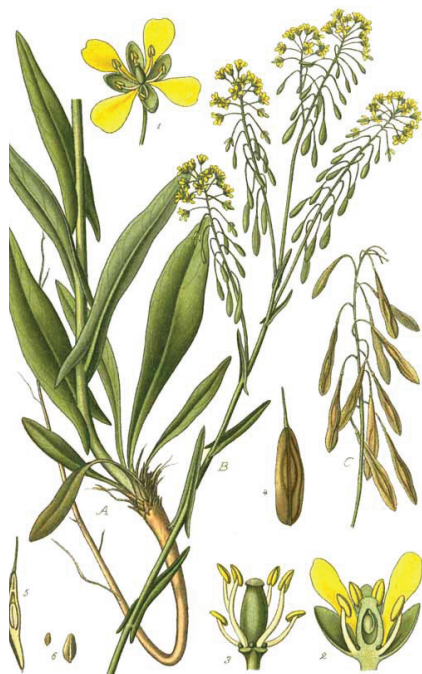


tíroszi bíbor



indigo

Kínában és Indiában a legrégebbi írott emlékek is különböző festékekről számolnak be, melyek fejlesztése és színeik használata évezredekken keresztül befolyásolta ezen kultúrák fejlődését. Találtak egy ötezer éves kínai leírást a selyem piros, fekete és sárga színezéséről indai és pakisztáni régészeti feltárások pedig hasonló korú pamut festési eljárásokat fedtek fel. Mindemellett Indiában elkezdték használni az egyik legtartósabb színű természetes festéket, az indigót. Ez a híres kék színezék megegyezik azzal, ami a festőfűből (*Isatis tinctoria*) levegőn szárítással és lúgos vízzel való mosásával nyerhető, és igen hasonló az észak-amerikai navahó indiánok által használt kék festékekhez.



Festőfű (*Isatis tinctoria*, wikipedia.org)

A festőfű használata Európában egészen a kőkorszakig nyúlik vissza és az indigót is hasonlóan régóta alkalmazták Ázsia szerte.

Az Egyesült Királyság területén élő óslakosok a festőfű kék színanyagát használták testfestékeknek, és ilyen színekben pompázva próbálták elriasztani a római hódítókat. Jóval később I. Erzsébet (1533-1603) megtiltotta, hogy palotái öt mérföldes körzetében festőfűből készítsenek festéket, ugyanis ezen anyag házi gyártása meglehetősen büdös folyamat volt. A XVI. századi indiai behozatalától kezdve egészen a XIX. századig ugrás-szerűen növekedett e csodálatos kék színezék felhasználása. Az indigó ilyen mértékű népszerűsége ösztönözte Adolf von Baeyer (1835-1917) híres vegyész, hogy tanulmányozza összetételét és meghatározza szerkezetét, (1866).

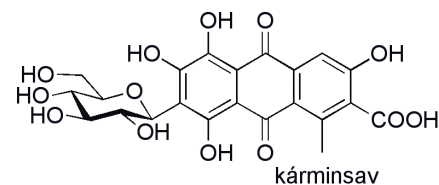
Ez tette lehetővé Katl Heumannnak, hogy mesterségesen előállítsa az indigót, ami a farmer nadrágok eredeti festéke volt. Baeyer munkásságát, amely hozzájárult a kémiai ipar fejlődéséhez és alapvetően bővítette ismereteinket az aromás vegyületekről, illetve a festékekről, 1905-ben Nobel-díjjal jutalmazták.

A természetes festékek közül talán az egyik legámulatbaejtőbb a kárminvörös. A kármin egy sötétpiros festék, amelyet a Dél- és Közép-Amerikai bennszülöttek használtak. Ez a színanyag a fügekaktusz pajzstetvében található. A rovarok a színanyagot, mint kémiai védőanyagot állítják elő, ez a vegyület a kárminsav. A XVI. században a spanyol hódítók indián munkásokkal gyártatták nagy mennyiségben e vörös festéket, majd Európába juttatva árulták luxuscikként. A spanyolok gondosan őrizték ültetvényeiket, hogy egyetlen bíbortetű se kerülhessen ki

onnan, így fenntartották monopóliumukat közel kétszázötven évig. A bíbortetűn alapuló festékgyártást a mesterséges anilin festékek forradalmi megjelenése söpörte el a 20. század elején. Ritka kivételként mind a mai napig a természetes eljárással előállított festéket használják, a Buckingham Palotánál is szolgálatot teljesítő testőrök egyenruhájának festéséhez.

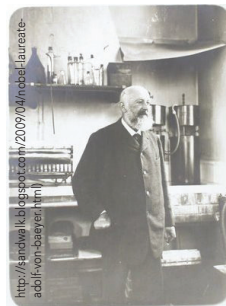


Bíbortetűvel fertőzött kaktusz és egy összenyomott tetű



A XIX. században a kémiai gondolkodásban és oktatásban jelentős változás történt. Ezen új irányzat vezéralakja August Wilhelm von Hofmann (1818-1892, Justus Liebig tanítványa) volt, aki a filozófiai megfontolások helyett a kémia kísérleteken keresztül történő megismerését tűzte ki célul. Diákjai oktatásában jelentős szerepet szánt a laboratóriumi gyakorlatok elvégzésének.

1838-ban született William Henry Perkin, egy építész fia. Apja reményei szerint a családi építész vállalkozást kellett volna folytatnia, de a fiatal fiút magával ragadta a fényképezés újdonsága. A fényképezés kémiai folyamatai elvarázsolták a fiatal Perkin és tizenhárom éves korában elkezdett különböző kémiai tárgyú előadásokat hallgatni Thomas Hall-tól Londonban. Mestere hamar felismerte a fiú tehetségét és meggyőzte vonakodó apját, hogy a fiú szabadidejében



Adolf von Baeyer (1835-1917)

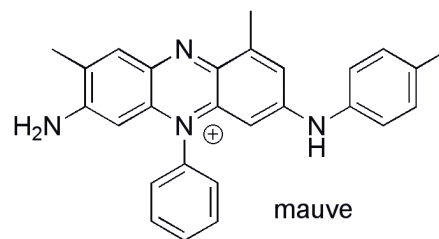


othon kémiai kísérleteket végezhesen. Így jutott el tizenhét éves korára, Hall ajánlásával a természettudományos királyi kollégiumban tartott Hofmann előadásokra. Két évvel később Hofmann munkatársa lett, akinek ekkor két fő érdeklődési köre volt a kőszénkátrány vizsgálata és a kinin előállítása. Hofmann doktori értekezését a kőszénkátrányból kinyert különböző aromás vegyületek szerkezetvizsgálatából írta, így fő érdeklődése ebben az időben már a kinin mesterséges előállítása volt (lásd Kémiai Panoráma 1. szám). Lelkes asszisztense ezért elhatározta, hogy 1856 húsvéti szünetében előállítja a kinint a kőszénkátrányból származó allil-toluidinből. Az érdekes átalakításhoz az adta az ötletet, hogy formálisan a kinin összetétele nagyjából a toluidin összeképletének kétszerese volt. Így a buzgó ifjú ismeretei szerint ez elég egyszerűen megvalósítható átalakítás lett volna. Itt jegyezzendő

meg, hogy ebben az időben az esetek többségében a kémiai anyagoknak csak az összetételük volt ismert, a szerkezetükről nem sok információjuk volt a korabeli kutatóknak. A kísérlet nem adta a várt eredményt, hanem egy sötét, már-már fekete színű oldattá alakult. A laboratóriumi asztalon lévő törleshez használt pamut darabra is rácsöppent ez a mély színű oldat és Perkin ekkor vette észre, hogy a sötét oldattal lilára festette a szövetet.

Perkin rögvest felvette a kapcsolatot a Pullars nevezetű skót festékgyártó vállalattal. A vállalat megvizsgálta Perkin új festékét, és azt tapasztalták, hogy a selyem jól festhető vele és a nap fakító hatásának nagyon jól ellenáll. Abban az időben Nagy-Britannia 75000 tonna természetes festéket hozatott be országába, a nagy mértékben vásárolt textilek festéséhez. Perkin jó üzleti érzéke vezérelte és testvérével megalapította festékgyárukot, amely nagy mennyiségben állította elő

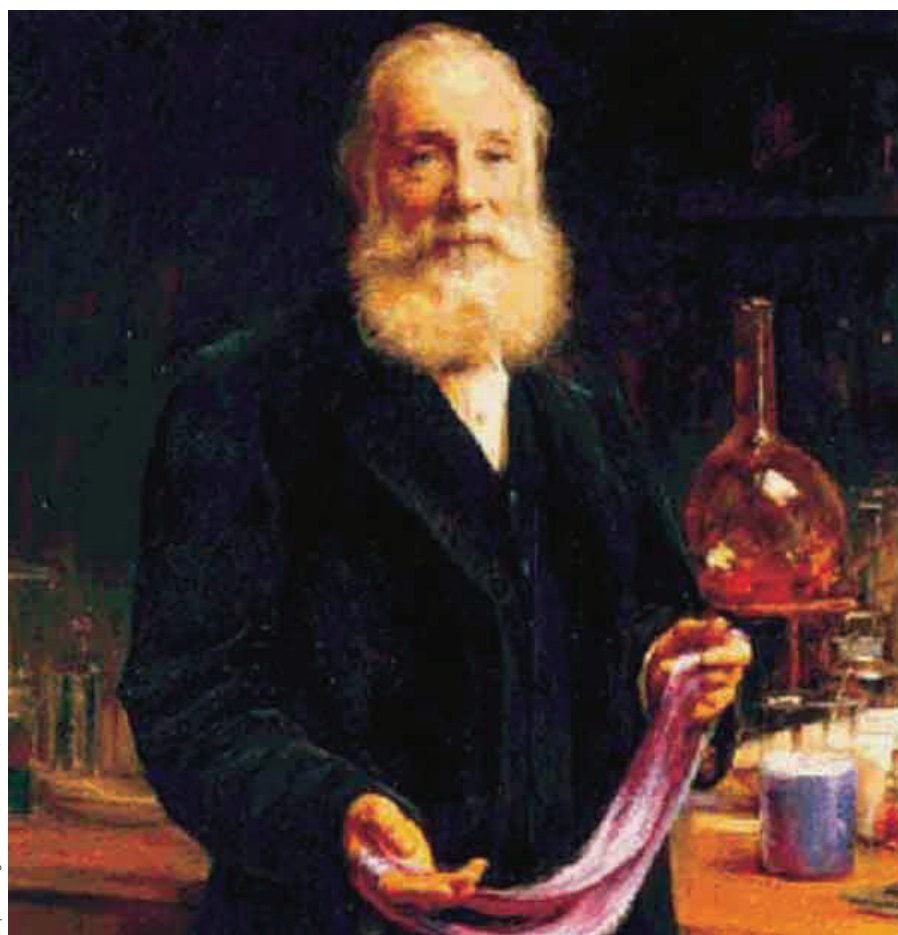
a „mauve” festéket, ahogy a lila festéket nevezték.



A „mauve” festék sikere főleg Nagy-Britanniában és Németországban számos festégyár alapítását indította el. Két német barát, Adolf von Baeyer és Friedrich Westcott is megalapította a saját kőszénkátrány alapú festégyárát. A Baeyer festégyár azon kémiai vállalkozások egyike lett, amelyek a kémiát elindították a festék, gyógyszer és agrokémiai fejlesztések irányában. A vállalat mind a mai napig működik, de főprofilja már nem festék, hanem gyógyszer gyártás. A híres Bayer Asprin is itt készül (lásd Kémiai Panoráma 2. szám). A festékek előállításához használt aromás aminok vizsgálata is nagyban hozzájárult a kémia fejlődéséhez. A mauve gyártása kiváltotta a természetes safranin festéket és ellenállósága elindította a divat színek útján. Népszerűségét jelzi, hogy a XIX. század második felének számos nagysága, mint például Eugénia császárnő (1826-1920), III. Napóleon felesége és Viktória királynő (1819-1901) is előszeretettel hordott mauve festékekkel színezett ruhákat. Perkin ezen sikerek által pedig az első olyan kutató lett, aki elmondhatta, hogy a tudomány nemcsak szép, hanem gazdagsághoz is vezet.

Perkin felfedezései ezzel még nem fejeződtek be, 1869-ben huszonnégy órán belül, egymástól függetlenül Henri Caroval, nyújtottak be szabadalmat, melynek segítségével az ún. alizarint lehetett előállítani. Az alizarin azért különösen érdekes, mert ezt már régebb óta használták, ugyanis ez a vegyület egy természetes festék, amely a festőbuzérból (*Rubia tinctorum*) nyerhető. Különlegessége, hogy a színanyag oldatának kémhatásával különböző színű festékek állíthatók elő: a narancsos vöröstől egészen a sötét ibolya kékig.

Az egyiptomiak már háromezeröttszáz éve használták ezt a festéket, s Pompeii-ben, illetve egész Ázsia szerte találtak régészeti emlé-



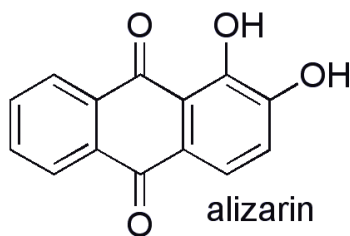
Perkin (1838-1907) egy mauve színű vászonnal

keket, amelyek alizarinnal voltak festve. Az alizarin ipari termelése egy természetes vegyület első nagy mennyiségű mesterséges előállítása az emberiség történetében. Az alizarin hatékony és olcsó előállítása teljesen kiszorította a növényi eredetű festék kinyerését. Mint látható, ezek a lépések voltak az elsők a modern vegyipar kialakulásában.



(Rubia tinctorum, wikipedia.org)

Festőbuzér



Habár úgy tűnik, hogy mindez csak luxus igényeink kielégítését szolgálta, mégis jelentős lépés volt ahhoz, hogy létrejöhessen a körülöttünk található számos mesterséges anyag, amely életünket nagyban befolyásolja

Varga Szilárd



További olvasnivaló

K. C. Nicolaou, T. Montagnon: *Molecules that Changed the World*, Wiley-VCH, 2008, Weinheim

KÉSZÍTSÜNK TERMÉSZETES FESTÉKEKET!

Az alábbi kísérleteket tanári felügyelettel hajtsuk végre! A kísérletek során ne együk, illetve ne kóstoljuk meg egyik festéket se!

A XIX. század második fele előtt természetes anyagok segítségével festették a ruhákat. Ezen festékek lehetnek növényi, vagy állati eredetűek, de készülhettek különböző ásványokból is. Néhány szín, mint a kék vagy a bíbor nehezen előállítható ezért ezek használata az uralkodói pompát a gazdagságot jelentették. A következőkben két növényi festéket, illetve az ellenállóságukat fogjuk megvizsgálni.

Szükséges anyagok, eszközök: 4 db 100 cm³-es főzőpohár, víz, spatula, timsó (KAl(SO₄)₂·12H₂O), kálium-hidrogén-tartarát (KH(C₄H₄O₆)), Bunsen-égő vagy rezsó, hosszú csipesz (vagy grill csipesz), 2-5 cm él hosszúságú fehér pamut négyzetek, vöröshagyma héj, áfonya, kanál, papírtörő, ecet, mosószóda (Na₂CO₃·10H₂O) és egy cseppentő.

Minden lépésnél gondosan figyelj meg a változásokat különös tekintettel a színekre!

1. Egy 100 cm³-es főzőpohárba önts 50 cm³ vizet (1. főzőpohár). Adj hozzá egy borsószemnyi timsót és fele annyi kálium-hidrogén-tartarátot, majd keverd össze! Forrald fel az oldatot Bunsen-égő, vagy rezsó segítségével! A forrásban lévő oldatba áztass bele két pamut darabot és két percig forrald így az oldatot! Tedd félre a főzőpoharat! A pamut darabok majd a 4. és 6. lépésben kellenek.
2. Tépj le a vöröshagyma külső, száraz héjából pár darabot, majd 2-3 cm hosszúságú darabokra aprítsd! Egy 100 cm³-es főzőpohárba tedd ezeket a darabokat (2. főzőpohár) majd fedd le 2-3 hagyma héj darabbal! Adj hozzá 50 cm³ vizet és forrald fel az oldatot, majd még öt percig hagyd forni!
3. Egy újabb pamut darabot nedvesíts meg, majd tedd bele a 2. főzőpohárba, úgy hogy merüljön el teljesen, majd 1 percig forrald benne! A csipesz segítségével vedd ki a szövet darabot és öblítsd el vízzel! A ruhát helyezd el egy előre megjelölt papírtörő darabon!
4. Csipesz segítségével vedd ki az 1. főzőpohárban található egyik ruhadarabot! Ismételd meg ezzel a szövettel a 3. lépést. Hasonlítsd össze a két eljárással festett ruhát!
5. Önts 50 cm³ vizet egy 100 cm³-es főzőpohárba (3. főzőpohár). Dobj bele 4-5 szem áfonyát és egy kanál segítségével nyomd szét a szemeket! Forrald fel az oldatot, majd tartsd még további 5 percig forrásban!
6. Végezd el a 3. és 4. lépést az áfonya oldattal (3. főzőpohár), a hagyma oldat helyett!
7. Egy tiszta főzőpohárban (4. főzőpohár) kis kanál mosószódát oldj fel pár cm³ vízben! Cseppentővel tegyél mindegyik szövet egyik sarkába 1-2 csepp szóda oldatot! Mit tapasztalsz? Mosd ki alaposan a csepegtetőt, majd egy ellentétes sarokba cseppents vele ecetet! Mit tapasztalsz? Öblítsd ki a szövet darabokat hideg folyó vízzel! Történt valamilyen változás? Szárítsd egy éjszakán keresztül a darabokat. Megszáradva milyen színűek lettek?

Ha tetszettek ezek a kísérletek érdemes kipróbálni ezen eljárásokat más gyümölcsökkel, zöldségekkel is. Ha sikerült valamilyen szép színű festéket gyártani és tartósnak is bizonyulnak a kis szövetek, meg lehet próbálni fehér pólót is festeni vele. Természetesen ehhez nagyobb mennyiségű festék oldatot kell készíteni.

Ez a leírás a *Journal of Chemical Education* 1999, 76, 1688B oldalán található cikk alapján készült.



A TERRORIZMUS ELLEN

tömegspektrometriával

Az ismertető J.A. Syage, K.A. Hanold, könyvfejezete alapján készült: Syage, J.A.; Hanold, K.A.; in Trace Chemical Sensing of Explosives, R.L. Woodfin, Ed. (Wiley, New York, 2007), Chap. 11, p. 219-242.

A tömegspektrometria (MS - Mass Spectrometry) nagyműszeres analitikai módszer, amellyel elektromos töltésű anyagi részecskék (ionok) tömege határozható meg. Az vizsgálandó anyagok ionizációjával és bomlásával (fragmentáció) ionok jönnek létre, melyek a vákuumban elektromágneses tér segítségével tömeg/töltés (m/z) hányadosuk alapján szétválaszthatók. Mivel a molekulák bomlásával létrejövő fragmens ionok az egyes molekulákra jellemzőek, a pontos tömegmérés lehetővé teszi a molekulák összegképlete mellett azok kémiai szerkezetének meghatározását, azaz kémiai azonosítását is.

A nyár közeledtével a repülőterek zsúfoltsága igencsak megnövekszik, és a biztonsági ellenőrzések sok esetben okoznak bosszúságot. A sorban állva talán megfordul a fejünkben a kérdés: vajon milyen eszközökkel vizsgálják meg a bőröndjeinket, kézipoggyászainkat, illetve ruházatunkat? A tömegspektrometria szerepe a különféle kémiai analízisekben igen elfogadott, azonban hatékonysága egy repülőtérhez hasonló, valós munkahelyi környezetben már nagyban függ több tényezőtől is: a mintavételnél felmerülő problémákat milyen sikerrel tudják megoldani; a módszer mennyire egyszerű használni; milyen gyorsan lehet a mérési eredményeket értékelni, valamint, milyen időtartamig tartható fent az eredmények megbízhatósága. Az alábbi cikkben bemutatjuk a tömegspektrometria egyik első belbiztonsági felhasználását: embereken történtő robbanó-

anyag maradványok kiszűrését egy ún. keresztül-sétáló eszköz segítségével.

Az utas- és csomag-vizsgálati technikákat két fő csoportba lehet osztani: a robbanóanyagokat detektáló rendszerek (explosive detection system, EDS), valamint robbanóanyag nyom-detektorok (explosive trace detectors, ETS). Az EDS rendszerek mindegyike a röntgen-sugárzást használja fel. A második csoportba tartozó detektorok az embereken illetve a kézipoggyászokon található robbanóanyag-gőzöket, illetve maradványokat képesek kimutatni. Ez a fajta szűrési módszer azért megbízható, mivel a robbanóanyagok nagy többsége igen „ragadós”: amennyiben az ember megfogja illetve dolgozik vele, a keze valamint a ruhája beszennyeződik, és a robbanóanyag-nyomokat (gőzöket, maradványokat) detektálni lehet.

A legtöbb nyomkereső berendezés ún. ion mobilitás spektrométer (IMS), amely egy ionforrásból, egy repülési spektrométerből, egy detektorból és egy kijelző egységből áll. A kémiai azonosítás az ionforrás-

Ha olcsó, kézi vizsgálati eszközre kell, IMS a jó választás, de megbízható érzékenységhez tömegspektrometriára van szükség

ban keletkező ionok spektrométerben történő mozgékonyasága alapján történik. Ezen IMS rendszereket a legtöbb repülőtéren rutinszerűen használják: egy vatta-párnával megtöltik a vizsgálandó személy vagy kézipoggyász felületét, és a vattát az IMS mintatartójába teszik. Az IMS rendszerek nagy előnye a laboratóriumi analitikai műszerekkel (pl. tömegspektrométerrel) szemben, hogy a beszerzésük, illetve működtetésük olcsó, valamint méretük kicsi.

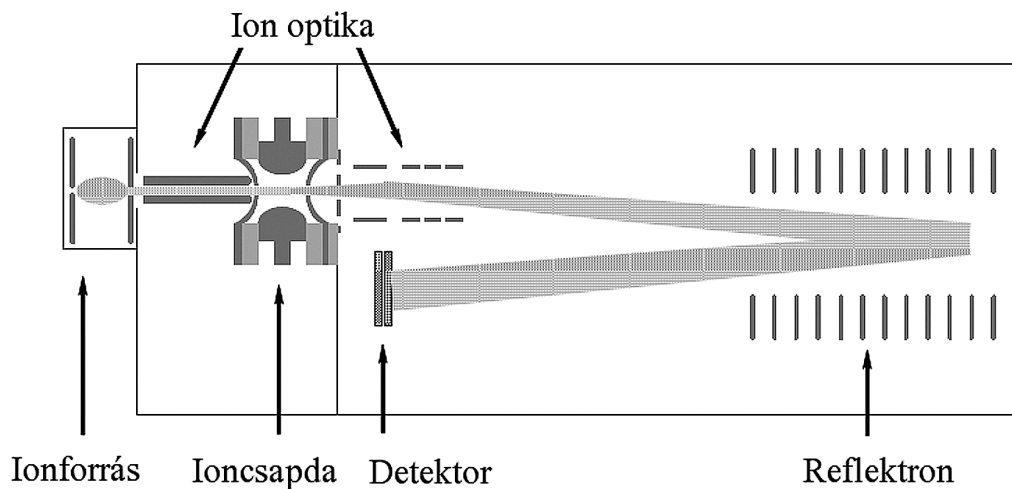
Az IMS-nek azonban számos hátránya van: csak korlátozott számú robbanóanyag vegyületet képes detektálni; a mintavételnél csak korlátozott felületekről lehet mintát venni (személyek bőrfelületének mindössze pár százaléka elérhető), illetve elkerülhetetlen a nagyszámú hamis riasztás is.

TÖMEGSPEKTROMETRIA MINT A ROBBANÓANYAGOK FELDERÍTÉSÉNEK MÓDSZERE

Sok különböző elemzési technika létezik a robbanóanyagok kimutatására, azonban egyetlen detektor sem alkalmas az összes felmerülő probléma megoldására. Az alkalmazott műszer pontossága függ a felhasznált eszköz méretétől, súlyától, és teljesítményétől. A helyhez kötött alkalmazások kifinomultabb technológiát képviselnek, a berendezések hordozhatósága kompromisszumokat szab a teljesítményben.

Az elmúlt évtizedekben a kereskedelmi tömegspektrométerek az analitikai laboratóriumok standard berendezései lettek, mivel nagy érzékenységet és specifitást kínálnak más technológiákhoz képest. Tömegspektrométert már több, a valós életben felmerülő probléma, ill. vészhelyzet megoldásánál sikerrel alkalmaztak (vegyszerfegyverek felderítése, vízellátás illetve levegő-szűrése, gyógyszerfejlesztés és ellenőrzés, dopping tesztelés, stb). A tömegspektrométerek eddigi hátrányai (drága beszerzési és üzemeltetési ára, szakértett felhasználó személy biztosítása) mostanra eltűnőre váltak, mivel kulcsfontosságú MS alkatrészek gazdaságossága és tartóssága jelentősen javult és a tömegspektrometria ma már rutin és automatikus üzemmódra is képes.

Az elmúlt pár évben a repülés biztonságellenőrzési vizsgálatánál is sikerrel alkalmazzák a tömegspektrometriai berendezéseket: a Guardian portál (Syagen Technology, Tustin, Kalifornia) az első kereskedelmi MS



QitTOF MS sematikus ábrája

rendszer, amit a robbanóanyagok szűrésére használtak [Syage, J.A.; Nies, B.J.; Evans, M.D.; Harnold, K.A.; JACS Mass Spectrom, 2001, 12: 648].

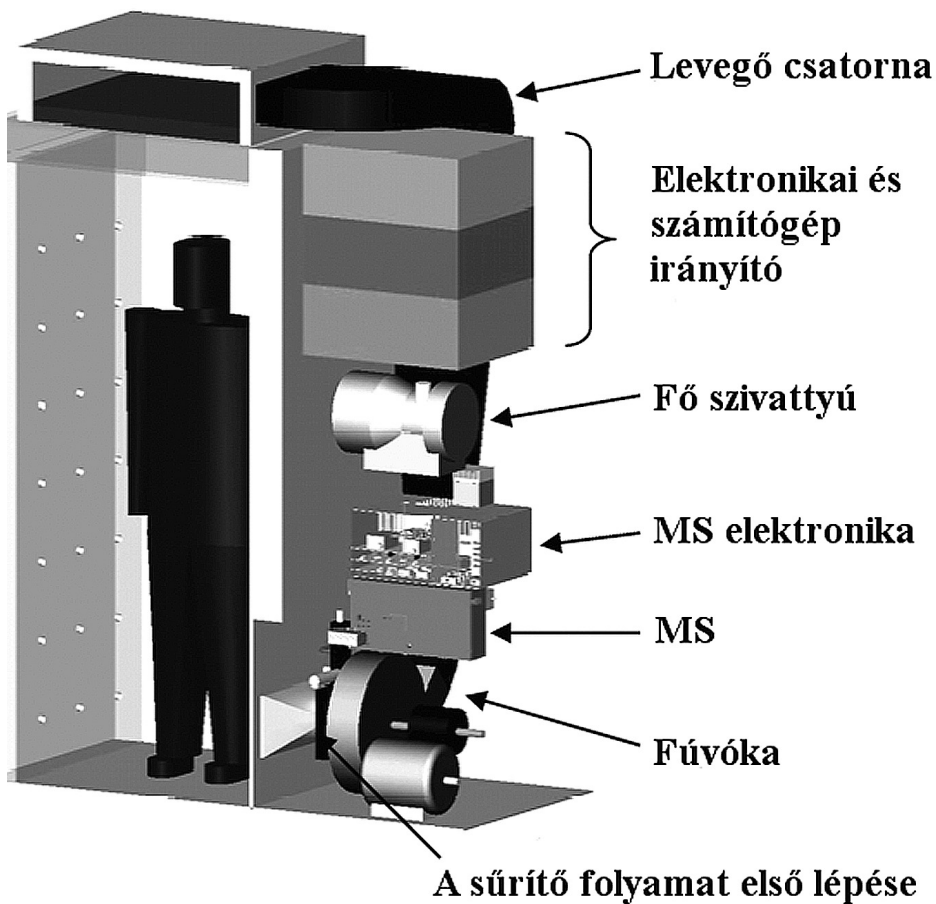
A tömegspektrometriás vizsgálatnak négy fő részét lehet megkülönböztetni: a vizsgálandó anyag elpárologtatása, az ionforrásban végbemenő ionképzés, az ionok tömeg alapján történő elválasztása (ion optika), valamint az ionok és ezáltal a tömegspektrum detektálása (detektor). Az érzékenység és specifitás növelése érdekében gyakran szokás a kvadrupol analizátorokat egymás után használni (ún. hármas kvadrupol analizátor), valamint az ion-csapda analizátorral is kitűnő kémiai specifitást lehet elérni. A repülőtereken robbanóanyagok kiszűrésére használt első kereskedelmi tömegspektrométerek (mint például a fent említett Guardian), egy kvadrupol ioncsapdát (Qit) és egy repülési idő analizátort (Time Of Flight Mass Spectrometer, TOFMS) tartalmaznak. A berendezés előnyeit az ábra mutatja be. Ez a felállítás kitűnő érzékenységet biztosít azáltal, hogy pulzáva juttatja az ionokat az ion-csapdából a repülési idő analizátorba. További érzékenység-növekedés érhető el akkor, ha a tömegspektrométer elé gáz- vagy folyadékromatográfot csatolunk, mivel ezek segítségével a vizsgálandó anyagokat már a műszerbe kerülés előtt részben elválasztjuk egymástól.

Mivel a robbanóanyagokkal történő érintkezés során a felületek szennyeződnek, így a mintavétel során a külső felületeken

(ruházat, bőr) összegyűjt részecskéket illetve robbanóanyag maradványokat kell összegyűjteni. A mintavételt során az egyéni levegő fúvókával megfűjják,

az egyes nagyobb belső alkotóelemeket.

Az ionizátor minden tömegspektrométer kulcsfontosságú eleme. Az itt bemutatott QitTOF MS műszer egy kisülés ionizációs



Tömegspektrometria-alapú személyi vizsgáló rendszer sematikus ábrája, feltüntetve a főbb belső alkotóelemeket



forrást (glow discharge ionization, GDI) használ, amely negatív ion üzemmódban működik a robbanóanyagok detektálásánál. A forrás alapjait McLuckey és munkatársai fejlesztették ki. A robbanóanyagok nagyon elektronegatív vegyületek, melyek elektronfelvétellel könnyen ionizálódnak. Az összes többi vegyület, amely a mintagyűjtés során gyakran előfordul, kevésbé elektronegatív. Így az ionizációs folyamat egyben szelektivitást is biztosít, különbséget téve a robbanóanyagok és más gyakori, háttérzajnak minősülő vegyületek között. Azonban a robbanóanyagok mellett más vegyületek is ionizálódnak, és ezért fontos, hogy különbségeket lehessen tenni, melyek a robbanóanyagok jelei és melyek a mintában jelen lévő egyéb más vegyületek jelei.

A GDI forrás egyik nagy előnye, hogy a mérésnél nincs szükség reagens gázra, szemben az ion mobilitás spektrométerrel (IMS). Utóbbi általában egy radioaktív ^{63}Ni forrást használ létrehozva egy ion plazmát, és a szükséges reagens gáz (pl. metilén-klorid) fokozza a robbanóanyagok ionizációját. A GDI forrás nagy előnyt biztosít olyan környezetben, ahol folyamatos

használatban van a műszer (például a repülőtereken).

Más MS rendszerekhez képest a QitTOF biztosítja mind a repülési idő analízator, mind pedig a quadrupole ion csapda előnyeit: a repülési idő analízator az összes iont gyorsan és egyidőben detektálja ezáltal biztosítva a nagy felbontású, nagy érzékenységgű, molekulatömeg meghatározást, a quadrupole ion csapda analízator segítségével pedig lehetőség van az MS-MS és a többlépcsős tömegspektrometriai (MSn) analízisre is, amely egy esetleges további megerősítést biztosít. A bemutatott rendszer azért is különösen alkalmas repülőterek, ill. más nagyfontosságú környezetek vizsgálatára, mivel használata könnyű és ezért nem igényel képzett szakembert.

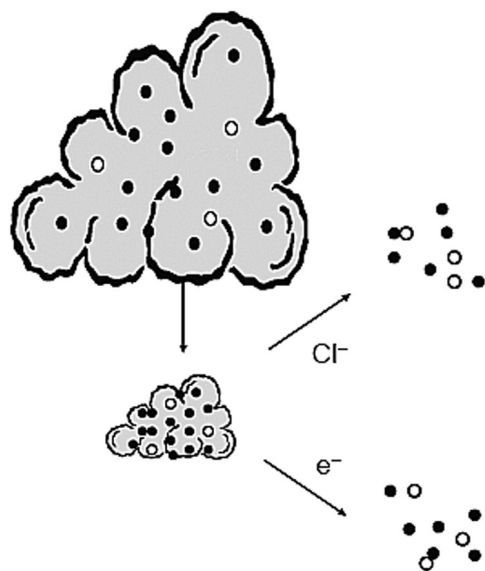
Az alábbi ábra az ion mobilitás spektrometria valamint a tömegspektrometria közötti különbséget szemlélteti. Az MS fő előnye az IMS-hez képest, hogy nagyobb felbontást és ezáltal jobb, megbízhatóbb molekula azonosítást biztosít a vizsgálat során. A robbanóanyagok anyai és fragmens-ionjai általában kb. 300 tömegegységnyi távolságban vannak, és a

pontos detektáláshoz szükség van a jobb, mint egységnyi felbontásra. Ezzel szemben az IMS drift idő alapján detektálja az ionokat, mely nem képes a molekula tömegét egyértelműen megadni és a felbontása is nagyságrenddel kisebb az MS-hez képest.

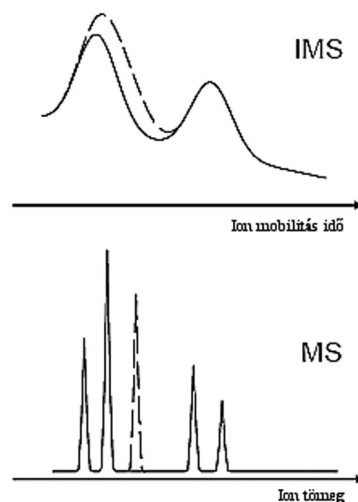
A nagyobb felbontással jelentősen csökken annak a lehetősége is, hogy a különböző vegyületek jelei átfedhessenek, ezáltal a tömegspektrometriai mérés eredményeként kapott molekulatömeg a vegyületre vonatkozó megbízható információ. A többlépcsős tömegspektrometriai (MSn) rendszer segítségével a molekulaion szelektív fragmentációja révén a vizsgált vegyület pontos szerkezetét is meg lehet határozni.

Egy nemrégiben a National Academy of Sciences (USA) által készített jelentés megállapította, hogy a tömegspektrometria 10,000-szer jobb felbontású is lehet, mint az ion mobilitás spektrometria, és segít a hamis pozitív észleléseket lecsökkenteni.

A robbanóanyagok kiszűrésénél kulcsfontosságú, hogy vegyületek széles skáláját lehessen egyszerre ellenőrizni, illetve megkülönböztetni a háttérzajnak minősülő gyakori molekuláktól. Fontos továbbá,

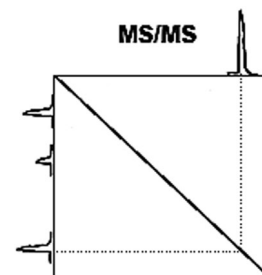


Negatív ionizáció:
a robbanóanyag molekulák (o) könnyebben ionizálódnak, azonban háttérmolekulák (•) is jelen vannak.



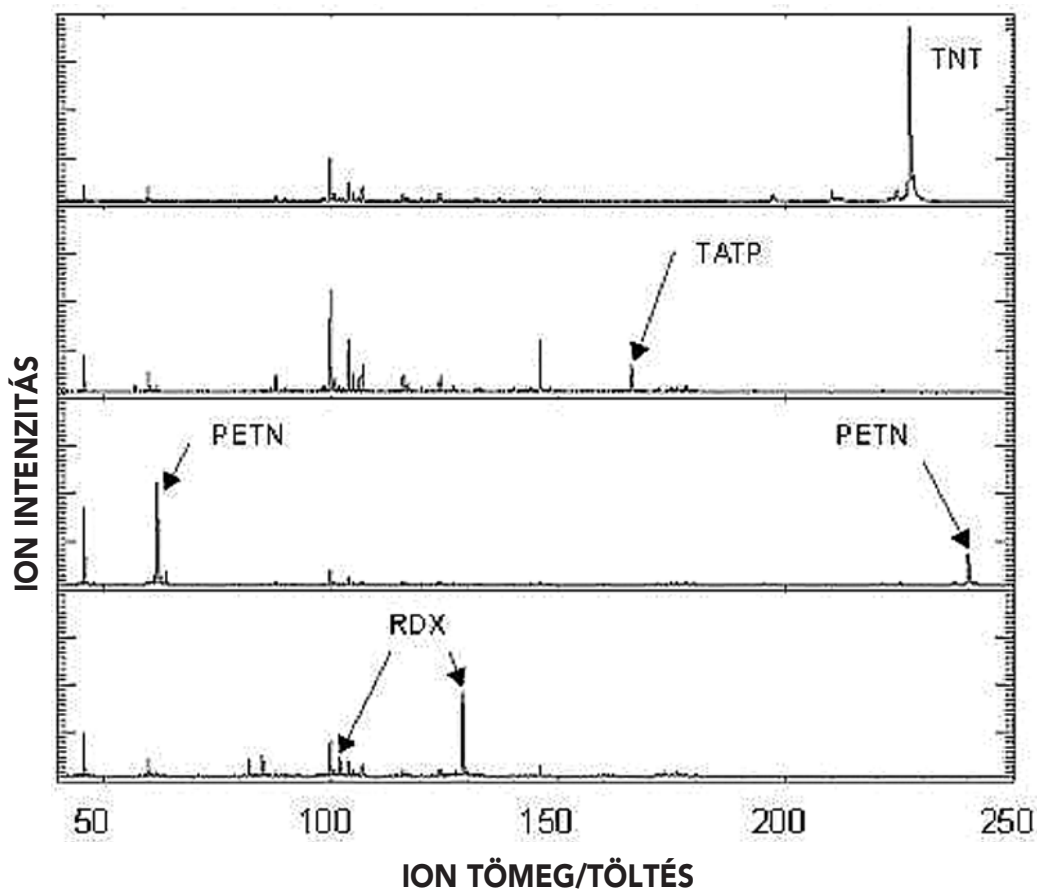
Elsődleges analízis:
A nagy felbontás segítségével a robbanóanyag molekulák jelei (---) kevésbé fednek át a háttérmolekulák jeleivel (—).

Az ion mobilitás spektrometria (IMS) és a tömegspektrometria (MS) módszerek összehasonlítása



Másodlagos analízis:
A kiválasztott ion további fragmentációjával nagyobb specifitást érhető el.

hogy minden vegyületnek egyéni tömegspektruma legyen, hogy ezáltal a pozitív azonosítás és a háttérzajtól való megkülönböztetés lehetővé váljon. A mellékelt ábrán néhány gyakori robbanóanyag negatív ion GDI/KitTOF tömegspektruma látható. E vegyületeknek egyedi tömegspektruma van, és az éles jelek segítenek az átfedés és háttérzajok kiküszöbölésében. A nitroaromás robbanóanyagok (TNT, DNT) általában kevésbé fragmentálódnak, így a molekulaion jele látható a tömegspektrumban. A nitroaminok (RDX, HMX) azonos körülmények között jobban fragmentálódnak, így a molekulaion csúcs nem látható, azonban megtalálható számos jellemző fragmens csúcs: $m/z = 176, 129$, valamint a 102 . A nitrát-észterek tömegspektrumai a legkevésbé egyediek, a spektrum túlnyomó többségét a NO_3^- ion $m/z=62$ -es jele adja, emellett más ion nem nagyon mutatkozik meg.



OLCSÓ VAGY MEGBÍZHATÓ?

A molekuláris felderítés és azonosítási problémáknál a tömegspektrometria igen bevált módszer, amely precíz azonosítást, érzékeny és pontos észlelést biztosít mindenfajta minta esetén. Hagyományosan a tömegspektrométer laboratórium-alapú kutatási eszköz, amelyet legújabbban fejlesztettek ki annyira, hogy laboratóriumon kívüli, „ismeretlen környezetben” is lehessen használni, és megoldották, hogy

Néhány robbanóanyag jellemző tömegspektruma; a nitrát-észterek spektrumában szerepel az $m/z=62$ -es csúcs

automatizált működésük révén technikailag képzetlen kezelők is biztonságosan és megbízhatóan használják a szűrési vizsgálatok során. Amennyiben olcsó, kézi vizsgálati eszközre van szükség, az IMS a jó választás. Azonban ha megbízható teljesítmény és érzékenység a követelmény,

akkor nagy szerepe van a tömegspektrometriának a mindennapjainkban, és elkerülhetetlen, hogy egyre nagyobb szerepe legyen a biztonsági vizsgálatoknál, szűréseknél.

**Sztáray Judit,
Vékey Károly**



Olvasnivalók:

- [1] National Research Council, „Opportunities to Improve Airport Passenger Screening with Mass Spectrometry” (National Academies Press, Washington, D.C., 2003).
 - (c) Syage, J.A.; Hanold, K.A.; Spectroscopy Online, 2009.
- [2] Eiceman, G.A.; Karpas, Z.; Ion Mobility Spectrometry, 1994, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [3] Moore, D.S.; Rev. Sci. Instrum., 2004, 75, 2499–2512.
- [4] (a) Syage, J.A.; Evans, M.A.; Spectroscopy, 2001, 16:14
 - (b) Syage, J.A.; Nies, B.J.; Evans, M.D.; Hanold, K.A.; J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2001, 12:648
- [5] Parmeter, J.E.; Linker, K.L.; Rhykerd, C.L.; Hannum, D.W.; Mass Spectrom. Rev., 1991, 10, 187.
- [6] (a) Asano, K.G.; Goeringer, D.E.; McLuckey, S.A.; Anal. Chem., 1995, 67, 2739.
 - (b) McLuckey, S.A.; Glish, G.L.; Asano, K.G.; Grant, B.C.; Anal. Chem., 1998, 60, 2220.
 - (c) McLuckey, S.A.; Van Berkel, G.J.; Goeringer, D.E.; Glish, G.L.; Anal. Chem., 1994, 66, 689A, 737A.



Molekuláris mágneses kapcsolók

ScienceDaily (Feb. 1, 2011)

Német kutatóknak először sikerült szobahőmérsékleten változtatni egyedi molekulák mágneses állapotát. A Rainer Herges professzor által Kielben vezetett német kutatócsoport szerint a kapcsolóként használható molekulák nagyon kisméretű, elektromágneses tárolók létrehozásához járulhatnak hozzá, és a biológiai képalkotásban is szerepet játszhatnak.

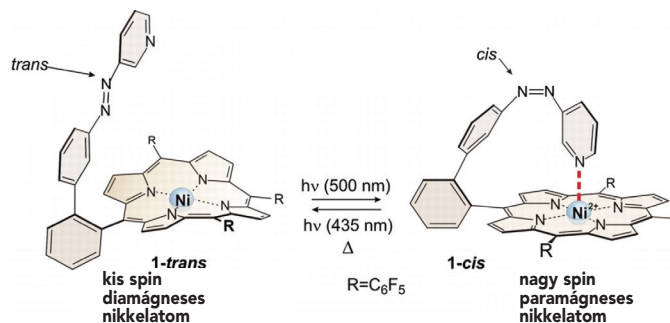
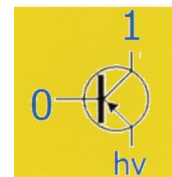
Science 28 January 2011: 331 445-448

A kutatók a molekuláris mágneses gépet az adatrögzítő eszközökhöz hasonló módon valószínűsítették meg. A molekuláris gép egy difenil-azo-piridinnel funkcionizált porfirin gyűrű által komplexált nikkelatomból áll, ahhoz hasonlóan, mint egy hanglemez és a lemez adatait leolvadó tű. Ha a molekulát kékes-zöld fényvel világítják meg, az azo-csoport cis-konfigurációt vesz fel és a piridin nitrogénatomja pontosan a nikkellatom fölé hajlik. Ilyen helyzetben a nikkellatom egy elektronszárja

felbomlik és mágnesessé válik. Ha ezek után kék-ibolya fényvel világítjuk meg a molekulát, az azo-csoport transz állásúvá izomerizálódik, a piridin nitrogénatomja felemelkedik és a nikkellatom ismét elveszti mágnesességét, mivel a korábban felbomlott elektronszárja visszaalakul. Az állapotok felcserélése akár 10 000 alkalommal is megismételhető anélkül, hogy bármilyen más esemény bekövetkezne.

Az 1,2 nanométer méretű kétállapotú molekuláris kapcsoló mágneses adathordozók előállításánál nyerhet nagy szerepet, mivel a merev lemezek igen nagy kapacitása érhető el, ha csökkentjük a diszkek felületén a mágneses részecskék méretét. „A kapcsoló

molekula intravénásan a szervezetbe juttatva mint kontrasztanyag a medicinaiban használatos képalkotó eljárásokban, a tomográfiai eljárásokban is felhasználható lesz” – jósolják a kutatók. Egy Schleswig-Holsteinben működő klinikán a kezdeti kísérletek sikerrel zárultak.



Azo-piridinnel funkcionizált nikkelporfirin reverzibilis fény-indukált mágneses kapcsoló. Az 1-cis izomer átalakulása a termodinamikailag stabilisabb transz izomerré acetonnitrilben 54° C-on sötétben 27 óra.

Az üvegek megolvadnak az abszolút 0 fok közelében

ScienceDaily (Feb. 4, 2011)

Egy legújabb felismerés az anyag egy eddig lehetetlen látszó tulajdonsága megvalósulásának lehetőségét tárja fel. Az elmúlt század húszas éveiben megalkotott kvantummechanika lehetővé tette, hogy megértsük az anyagok számos viselkedését. Az anyagot összetevő elemi részecskék, mint az elektron, proton, neutron, és a fotonok viselkedése jól megérthető a kvantummechanikai modellben. Még ma is, közel 80 évvel a kvantummechanika kidolgozását követően, az anyag eddig nem észlelt új tulajdonságai vezethetők le a kvantummechanika elvei alapján.

Nature Physics, February 2011, 7, 134–137.

Eran Rabani a Tel Avivi egyetem professzora és munkatársai az üvegesedő anyagok egy új kvantummechanikai effektusát

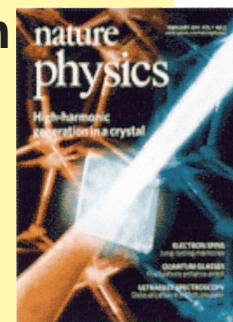
fedezték fel. Azt találták, hogy az üvegek nem csak melegítéskor olvadnak meg, de hűtéssel is megolvaszthatók, ha lehűtjük őket 0° K közelébe.

Az üveg olyan összetételű keverékanyag, amely lehűlés közben kristályosodás nélkül jut mechanikailag szilárd állapotba. Az üvegek kémiai szerkezete a folyadékok állapothoz hasonlóan véletlenszerűen alakul ki az olvadt ömledékből a megszilárdulás pillanatában. A különbség a folyadék- és az üvegállapot között az, hogy megszilárdult állapotban az üvegszerkezetet (üvegállapot) alkotó atomok hőmozgása gátolt.

Az új tudományos eredmény gyakorlati jelentősége egyelőre nem világos. „Azonban az anyag különös tulajdonságainak a felismerése kikövezi a jövőbeni felhasználás lehetőségeinek útját. A kvantum effektus alapján hűtéssel is megolvaszthatók az üve-

gek. Normálisan ezt eddig csak melegítéssel tudtuk elérni” – mondta Rabani professzor.

Sok különböző anyag a Földön - mint az ablaküvegben használt szilíciumdioxid-üvegesedne, ha elég gyorsan hűtjük le azokat. Rabani és kollégái demonstrálták, hogy igen speciális körülmények között, néhány fokkal az abszolút zéró (-273.15° C) hőmérséklet felett az üvegek megolvadnak. A hűtési fázis során speciális körülmények között az anyag először üvegesedik, majd megolvad. A jelenség oka az anyag atomjainak, ill. molekuláinak rendeződésben rejlik. Reméljük, hogy laboratóriumi kísérletek igazolni fogják elméleti eredményünket” – mondta Rabani professzor.



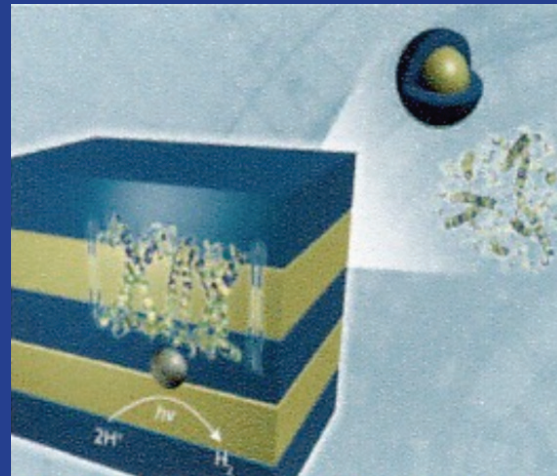
Napfényből hidrogén

ScienceDaily (Feb. 3, 2011)

Az Oak Ridge Nemzeti Laboratórium (USA) munkatársai olyan biohibrid fotokonverziós rendszert fejlesztettek ki, amely a fotoszintézisben résztvevő növényi proteinek és szintetikus polimerek kölcsönhatása alapján a látható fény segítségével hidrogént állít elő.

Energy Environ. Sci., January 2011, 4, 181-188.

A fotoszintézis a növények, az alga és néhány baktérium fajta élettani folyamata, amely a fényenergia kémiai energiává alakításával fenntartja az életet a Földön. A kutatók



régóta foglalkoznak azzal, hogy a fotoszintézisre alapozva új anyagokat találjanak, melyek segítségével a Nap energiáját felhasználhatják az elektromosság és fűtőanyag előállítására.

A szintetikus napenergia konverziós rendszer felé egy újabb lépést téve, az amerikai kutatók demonstrálták, hogy a fotoszintézist végző

komplex (light harvesting complex II, LHC-II) proteinjei polimerekkel önszerveződve szintetikus membrán szerkezetet alakítanak ki és hidrogént bocsátanak ki.

A kutatók elképzelése a hidrogént produkáló napelemes cellákhoz hasonló fotokonverziós rendszerekről hasonló ahhoz, amelynek alapján a növények és más fotoszintézist fel-

Sós evolúció

ScienceDaily (Jan. 24, 2011)

A Freiburgi Egyetem mikrobiológusai a mikroorganizmusok egy korábban ismeretlen központi metabolizmusát fedezték fel. Az élő anyag a felismert metabolikus utat használja extrém sós körülmények között, mint például a Holt-tengerben, ahol a mikroorganizmusok egy só-toleráns archea populációja létezik. Az archea mikroorganizmusok extrém körülményeket is túlélni képes primordiális életformák a Földön. Dr. Ivan Berg kutatócsoportja Freiburgban vizsgálta meg ezen mikroorganizmusok metabolizmusát.

Science 21 January 2011, 331, 334-337

Régóta ismeretes, hogy a só-toleráns archea

táplálékként számos szerves anyagot felhasznál a sejtek építőelemeinek és az acetilkoenzim A molekula szintetizálásához; utóbbi fontos szerepet játszik az anyagcsere folyamataiban. A kutatók a Science folyóiratban ismertették biokémiai és mikrobiológiai módszerekkel végzett munkájuk eredményét, a toleráns mikroorganizmusok teljes metabolizmusának útját, beleértve a közbelső lépéseket is. A kutatócsoport a teljes metabolikus utat „metilaszpartát ciklusnak” nevezte el, a folyamatot jellemző kulcslépése alapján. A kutatók feltételezik, hogy ez az új metabolikus út úgy jött létre, hogy a só-toleráns archea az evolúciója során életstílusának változtatására kényszerült, hogy akklimatizálhassa habitusát az extrém sós körülményekhez.

A kutatás meglepő eredménye az, hogy a só-toleráns archea elődjének metabolikus útját irányító gének más mikroorganizmusoktól származnak. A gének mikroorganizmusok közötti véletlen átadásának jelensége korábbról már ismert volt „laterális géntranszfer” néven. Azonban a kutatók korábban még nem figyeltek meg metilaszpartát ciklust, melyet teljesen különböző metabolikus utak génjei hoznak létre. Ezeknek a géneknek véletlen kombinációja a só-toleráns archea egy őseben vezetett az újonnan felismert metabolikus úthoz. A kutatók ezt úgy magyarázzák, hogy bonyolultabb és lassúbb bevezetni egy új gént az új úthoz, mint kombinációval létrehozni azt meglévő génekből az „evolúciós barkácsolás” útján. Az „evolúciós barkácsolás” ismert kifejezés a



használó szervezetek alakítják át a fényt energiává.

Egy önmagát reparálni képes szintetikus fotokonverziós rendszer megalkotása nem egyszerű feladat.

„Degradációra hajlamos molekuláris halmazok esetében az ön-javító képesség létrehozása igen fontos, mivel a halmaz bomlásakor a konverzió hatásfoka leromlik”, – mondta a laboratórium egyik munkatársa Hugh O’Neil.

A laboratóriumban kisszögű neutron-szórással igazolták, hogy a polimer oldatba helyezett protein a polimerrel kölcsönhatva lamelláris többrétegű szendvicset alakít ki, amelynek szerkezete hasonlít a természetes fotoszintetikus membránokhoz. A hidrogén fotoszintetikus előállításának maximális sebessége 6,4 $\mu\text{mol}/\text{óra}$ per mg chlorophyll. A hidrogént előállító fotoszintetikus rendszer több mint 100 órán át működött. A rendezett szerkezetű, nagy fajlagos felületű fénygyűjtő protein szendvicseket platina katalizátorral kombinálva a napfény hidrogéné konvertálható, mely aztán üzemanyagként lesz felhasználható.



biológiában. Tükrözi azt az elképzelést, amely szerint az evolúció nem tökéletes mérnökség, amely mindent megtervez és pontosan tudja, hogy mit szeretne felépíteni a meglévő anyagokból. A biológusok úgy értelmezik az evolúciót, mint egy barkácsoló, aki improvizál, hogy megoldja a problémákat, bármilyen lehetséges úton csak tudja. A „barkácsoló” nem használ feltétlenül új alkatrészeket (géneket) az új eszközökhöz, inkább felhasznál minden elérhetőt, ami a célnak megfelel.

Mellékfoglalkozása: alkimista

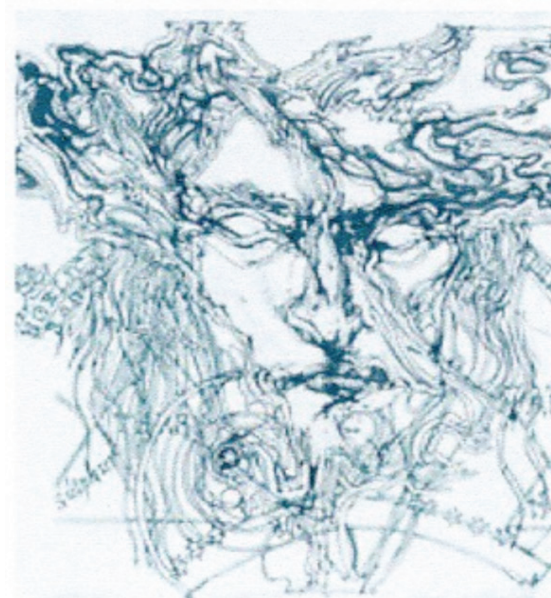
New York Times/Science, Október 11, 2010, Natalie Angier cikke nyomán

Newton komoly alkimista volt. Három évtizeden keresztül az egyik éjszakát a másik után töltötte egy kemence mellett, keresve az egyik elem másik elembe történő átalakításának lehetőségét.

Sir Isaac Newton a tudománytörténet kimagasló géniusza volt. Nem szeretete pazarolni az idejét. A nagy angol fizikus és matematikus 1642. december 25-én született, a társaságot nem nagyon kedvelte és ritkán volt távol lakhelyétől. Nem szerette a sportot, nem játszott hangszeren és nem lovagolt. Nem kedvelte a verseket és amikor egyszer elment az operába, a harmadik felvonás előtt otthagya az előadást. Nem volt házas és nem ismert egyetlen romantikus kapcsolata sem. 85 éves korában társ nélkül halt meg. „Nem emlékszem, hogy egyszer is pihenni ment volna valahova, mivel arra gondolt, hogy minden óra, melyet nem a munkájának szánt volna, elveszett idő lett volna” – mondta asszisztense. Érdekes azonban, hogy munkássága nem csak a mozgás egyetemes törvényeire, a gravitációs vonzás törvényszerűségeire terjedt ki - melyek alapján pl. ma a robotok eljuttathatók a Mars felszínére -, és nem is csak a fény spektrális tulajdonságaival foglalkozott. Newtonnak volt egy másik, nagyban rejtve maradt intellektuális passziója: az alkimia. A tény korábban is ismert volt, alkimista tevékenységének részletei, kiterjedt alkimista írásainak feldolgozása napjainkban vált publikussá.

Hogyan lehet, hogy egy igazi tudós, akit Albert Einstein a mindenkori legnagyobb fizikusnak tartott, akit James Gleick, a modern világ főépítésének nevezett, alkimiaival foglalkozott, melynek legfőbb célja az ólom arannyá alakítása volt?

William Newman, az Indiana



Egyetem (Bloomington) történész és tudományfilozófus professzora szerint: „Sir Isaac az alkimista nem volt kevésbé szenvedélyes és kompromisszumot elkerülő tudós, mint Sir Isaac a Principia Mathematica szerzője.” Abban az időben egy sor elméleti és tapasztalati ismeret szólt az alkimia elveinek komolyan vétele mellett.

Newton számára teljesen természetes volt hinni az alkimiaiban. A XVII. század kísérleti tudósainak legtöbbször hitt az alkimia lehetőségeiben. Munkájuk nyomán számos új gyógyszer, fényesebb festék, erősebb szappan és erősebb ital jött létre. „Az alkimia azonos volt a kémiával a középkorban és a kémia számos más dologra is kiterjedt, mint csupán az elemek átalakítása” -- mondta Dr. Newman.

Ez igaz volt Newton számára is. Alkimiai vizsgálatai vezettek optikai felfedezéseihez is. Annak felismeréséhez például, hogy a fehér fény színes sugarak keveréke és ahhoz, hogy a napfény a prizmán áthaladva a szivárvány színeire bomlik és lencsével ismét fehér napfényé egyesíthető.

A híreket fordította: Pálkás Gábor

NANO és MIKRO

KAPSZULÁK

Makro- és mikrokapszulák, valamint mikrorészecskéket magukba foglaló rendszerek célzott és szabályozott hatóanyag-felszabadulást biztosítanak. Az időzíthetőséget és a tervezhetőséget nyújtják a kutatók, orvosok számára, a felhasználókat pedig a közeli jövőben hőszabályzó falburkolattal és elektronikus papírral kecsegtetik.

A makrokapszulázás példája a növényvilágból származik. A termések külső, középső és belső termésképe azt a célt szolgálja, hogy a magban lévő örökítő anyagot védje és csak ott szabadítsa fel, ahol a további folyamatok feltételei (megfelelő hőfok, nedvesség) biztosítottak (1. ábra).

A mikrokapszulázásra ugyancsak a természettől elcsúszott példa maga az élő sejt. Ez a legkisebb, önálló életre képes egység, amely magában hordozza működésének és többsejtű szervezetté alakulásának feltételét. Ezen funkciókat a féligáteresztő tulajdonságú, elsősorban fehérjékből és lipidekből felépülő sejtmembrán látja el. A sejt felépítését szemlélteti a 2. ábra.

A sejtmembránon keresztül zajlik a sejt működéséhez (fenntartás, növekedés, szaporodás) szükséges anyagok beáramlása, illetve

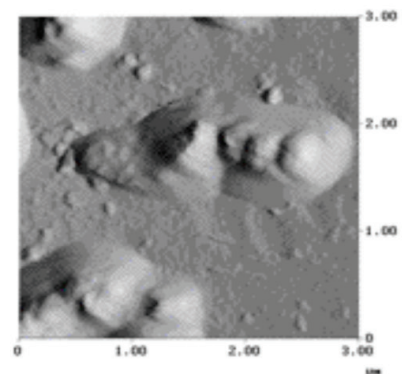
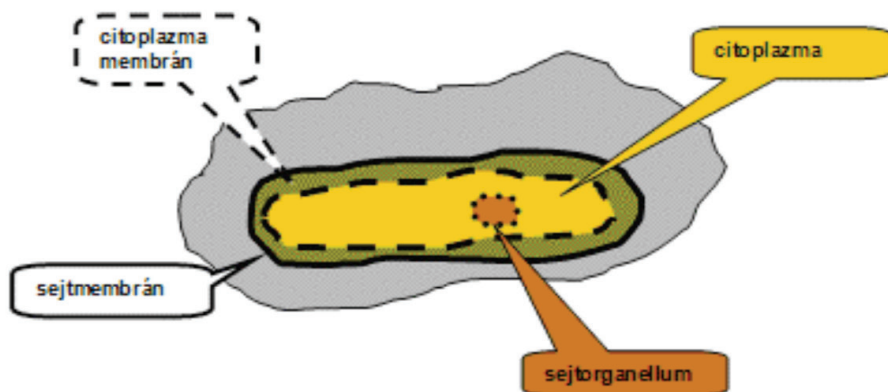


1. ábra: Dió- és gesztenyefa termése

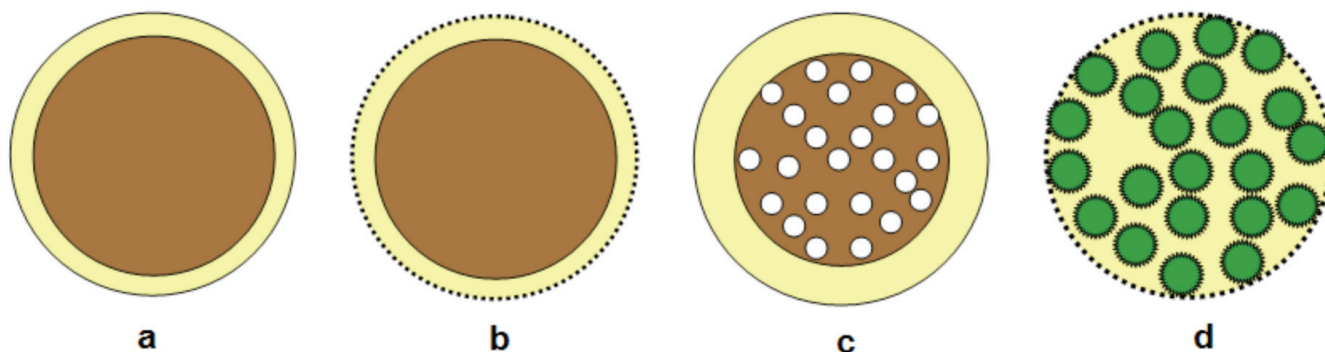
a sejt által termelt metabolitok kiáramlása. A sejtmembrán tehát tulajdonképpen egy „védőgát”, amely környezeti tényezők hatására, illetve saját szabályozó rendszere válaszára hasznos anyagáramot engedélyez saját

magán keresztül. Egyúttal megvédi a sejten belüli alkotókat (citoplazma, sejtorganellumok) a külső környezet káros hatásától.

Az elmúlt mintegy 60 évben egyre több



2. ábra: A sejt felépítés vázlatosan, és ahogy a valóságban látjuk: *Leptospirillum ferrooxidans* egynapos növekménye szilárd felszínen (a szerző saját ábrája illetve atomi erőmikroszkópos felvétele)



3. ábra: A mikrokapszulázás különböző módszerei

a: tömör falú kapszula, benne egységes maganyag, b: porózus falú mikrokapszula, c: dupla kapszulázással védett hatóanyag, d: mátrixban elosztatott mikrorészecskék

kapszulázott termék jelent meg. Legkorábbi alkalmazásuk az élelmiszer- és gyógyszeripar, valamint a mezőgazdasági és a kozmetikai termékek területén indult el. Az ilyen technológiával előállított termékek kapszulából a hatóanyag csak akkor és ott szabadul ki, ahol erre szükség van. A mikrorészecskékben elosztatott hatóanyagok pedig folyamatos szabadrá válásukkal elnyújtott hatást okoznak.

A mesterségesen előállított nano- és mikrokapszulák, illetve részecskék átmérője néhány tíz nanométertől néhány száz mikrométerig változik. A kapszulák jellemzően egy külső falból (a héjből) és a kívánt hatóanyagot magába foglaló magból áll-

A részecskék mérete döntő befolyással van a felhasználásra



nak. A héj feladata a mag anyagának védelme a külső környezettől. Az előállítás módjától függően lesz a héj tömör (3a ábra) vagy porózus szerkezetű (3b ábra), amely tulajdonság meghatározza a szilárd, folyékony vagy éppen gáz halmazállapotú maganyag leadásának módját. Porózus szerkezet esetében a hatóanyag folyamatos felszabadulása valósulhat meg, míg egy tömör fal csak külső, fizikai (mechanikai, hőmérséklet-változás), vagy kémiai (pH-, ionkoncentráció-változás) hatásra engedi a maganyagot szabadon. Bizonyos esetekben a mag többféle anyagot is tartalmazhat (3c ábra).

Belátható, hogy mind a héj, mind a mag és a mátrix anyagának változtatásával nagyon sok kapszula-variáció valósítható meg.

A nano- és mikrokapszulák, illetve részecskék előállítására igen sokféle módszer alkalmas. A kapszulák esetében a legfontosabb a szilárd burok kialakítása a maganyag külső felületén, amit úgy érhetünk el, hogy a célnak legmegfelelőbbben megválasztott módszerrel (határfelületi polimerizációval, oldószercserével, stb.) a

mag körül héjat képezünk. A kapszula belsőjében lévő anyag nemcsak a hatóanyagot tartalmazhatja, hanem segédanyagokat is, amelyek az elvárt, feladattól függően segítenek abban, hogy a maganyag – szabadrá válása után – minél tökéletesebben tudja szerepét ellátni. A nano- és mikrogömböcskéknél nincs szilárd fal, a mátrixban egyenletesen eloszló hatóanyag (3d ábra) folyamatosan válik szabadrá abban a környezetben, ahova a részecske



4. ábra: Különböző gyógyszerkapszulák



5.ábra: Fibrinogénnel borított albumin mikrokapszulák pásztázó elektronmikroszkópos képe

kerül. Elkészítésük hasonló eljárásokkal történik, mint a kapszulaké, de itt nincs héjképzés.

Nem mindegy, mekkora

A részecskék mérete döntő befolyással van a felhasználásra. Egy, a gyógyszer-területről vett példa, ha intravénásan akarunk gyógyszert a szervezetbe juttatni, el kell kerülni azt, hogy a részecskék vérrögképződés forrásai legyenek. De megemlíthetjük a festékekbe kevert, öngyógyító kapszulákat, amelyek alkalmazásánál a nagy kapszulaméret a bevonat simaságát veszélyezteti. A megfelelő kapszulaméretet a kapszulába kerülő anyag finom elosztatásával tudjuk elérni, ami történhet intenzív keveréssel, illetve ultrahangos szétosztatással. A héj anyagát a felhasználási terület szabja meg. Amennyiben élő szervezetbe vagy annak közelébe kerül a nano- illetve mikrokapszula vagy gömböcske, fontos, hogy a héjanyag a szervezetben lebomló legyen. Más felhasználás esetében különböző természetes és mesterséges polimerek is alkalmazhatók. Fontos a héj szilárdsága és megbonthatósága, hiszen a fel-

használás során a kapszula héjának megszünte teszi szabaddá, hozzáférhetővé a hatóanyagot.

A mezőgazdaság területén akkor kerül sor mikrokapszulázásra, amikor a növények védelmére szánt anyagokat (kártévők elleni védelem, mesterséges talajjavítás, stb.) a környezettől illetve az idő előtti felhasználástól kell megvédeni. A kapszulába foglalt inszekticidok (rovarirtók) hatékony és elnyújtott hatásuk mellett nem veszélyesek a kutyákra, macskákra.

Ritkábban adható, pontosabban adagolható

Kapszulázott ízanyagokat már a múlt század harmincas éveiben készítettek. A negyvenes évek a vitaminok kapszulázását hozták magukkal. Később a nyomelemek mikrokapszulás adagolása is megvalósult. Ezen alkalmazásokat az tette lehetővé, hogy a kapszulával védett formában a testbe juttatott, az élet szempontjából szükséges anyagok bomlás nélkül tudnak eljutni a szervezetben oda, ahol hatásukat kifejthetik. A nano- és mikrokapszulák a legkülönbözőbb gyógy-

szerformulák előállítására alkalmasak (4. ábra). A hatékonyság fokozható, ha a kész kapszulákat olyan anyaggal vonjuk be, amely segíti a hatóanyag-felszabadulást.

A gyógyszeriparban alkalmazott, bio- illetve nanotechnológia segítségével kapszulázott gyógyszerekkel nemcsak a szükség szerinti, esetenként elnyújtott hatás érhető el, hanem a hatóanyag bomlás nélküli tárolása, valamint az élő szervezet immunreakciójának szükség szerinti visszaszorítása is. Ez elősegíthető a kapszulahéj megfelelő megválasztásával. Erre példa a redox folyamatok által szabályozott molekuláris áteresztőképességű, ún. kompozit falú mikrokapszula.

A mikrokapszulák által nyújtott adagolási technikával a készítményt ritkábban kell a szervezetbe bejuttatni. Érdekes megoldás a mágneses tulajdonságokkal rendelkező mikrokapszulák alkalmazása, amelynek segítségével az adott szövetbe juttatás és a megfelelő helyen való hatóanyag-felszabadulás érhető el. Néhány más példa: vérzéscsökkentésre fibrinogénnel módosított albumin kapszulákat alkalmaznak (5. ábra); mikrokapszulák teszik lehetővé különböző gyógyszerek bélbejuttatását anélkül, hogy a hatóanyag már a gyomorsav hatására lebomlana; egyéb esetekben a kapszulázott gyógyszerek a szív- és érrendszer, a kiválasztó rendszerek, vagy az anyagcsere folyamatok optimális működését segítik.

Élő sejtek „utaztatása”

A kapszulázási módszerek lehetővé teszik élő sejtek vagy baktériumok mikrokapszulákba rejtését gyógyászati célból. Ez a technológia növeli a mikrokörnyezettel szembeni ellenállást, véd a külső tényezőktől, az immunrendszer ért támadástól és elnyújtott hatást tesz lehetővé. A kapszulába épített sejtek tulajdonsága nem változik, ugyanakkor a kapszula porózus fala megengedi, hogy a sejtek külső hatásokra érzékenyen reagáljanak. Számos terápiában (onkológia, anyagcsere-, szív-és érrendszeri, örökletes és fertőző betegségek stb.) már alkalmazzák ezt a gyógyítási lehetőséget. Itt említendő meg egy másik, sajnos egyre több embert érintő probléma, a cukorbetegség. Egy mikrokapszulázási technikát kísérleteztek ki

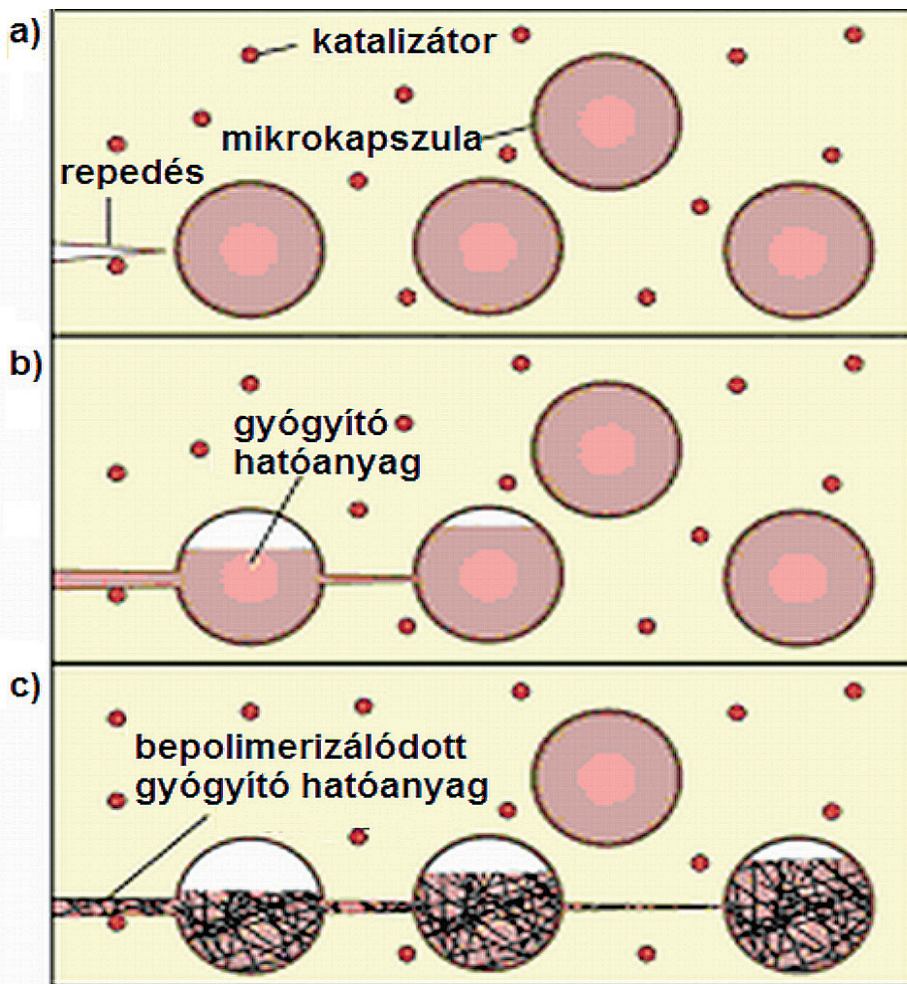


a probléma megoldására. Az eljárás lényege, hogy algából előállított mikrokapszulák olyan kis pórusokkal rendelkeznek, amelyek az inzulintermelő szigetsejtekhez átengedik a tápanyagokat, és biztosítják az inzulin átjutását a fogadó szervezetbe, de a fogadó szervezet immunsejtjei nem jutnak át, és ezért nem tudják az „idegen” inzulintermelő sejteket elpusztítani, mert nem férnek hozzá. Így nem alakul ki immunreakció.

A mikrokapszulák alkalmazása egyre szélesebb körben terjed. Az étrend-kiegészítő anyagok célja, hogy a táplálékkal be nem vitt anyagokat elégséges mennyiségben juttassák a szervezetbe és növeljék annak ellenálló képességét. A mikrokapszulázott étrend-kiegészítők az érrendszeren keresztül a szervezet szinte minden helyére változatlan formában eljutnak. Megemlíthető még egy, a lakosság növekvő százalékát érintő probléma, a túlsúlyosság, amit mikrokapszulázott anyagok segítségével úgy lehet orvosolni, hogy a testsúlycsökkenés mellett ne lépjen fel az emésztőrendszert irritáló mellékhatás.

Az orvoslás egyik igen fontos ága a bőrgyógyászat. Az őssejtek kapszulázása forradalmi áttörés a bőrmegújítás területén is, mivel az őssejtben érintetlen formában megtalálható a helyes életműködés kódja, emellett így lehetővé válik fiatalítani, regenerálni, helyes működésre készíteni a sejteket. Egyre több gyógyító termék tartalmaz különböző természetes és mesterséges anyagokkal töltött mikrokapszulákat, amelyek a bőrsejtbe jutva hatnak, illetve a sejtekben elraktározódva, hosszabb idő alatt biztosítanak regeneráló hatást. A kozmetikai ipar ennek a megoldási lehetőségnek végtelen tárházát sorakoztatja fel, megpróbálva elsősorban a bőr öregedését lassítani és helyrehozni olyan elváltozásokat, amelyeket nem betegség okoz.

A mikrokapszulázás egyik különleges területét jelentheti az ún. mesterséges sejtek létrehozása. Ez elsősorban a kemoterápia területén hozhat nagy előrelépést. Funkcióval rendelkező mikrokapszulák önállóan képesek mozogni és egymással kommunikálni. Balázs C. Anna, a Pitt's Swanson School of Engineering professzora úgy jellemzi ezeket a mikrokapszula formájú létesítményeket,



(E. B. MURPHY, F. WUDL, THE WORLD OF SMART HEALABLE MATERIALS, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE 2010, 35, 223-251)

6. ábra: Polimerek öngyógyulása

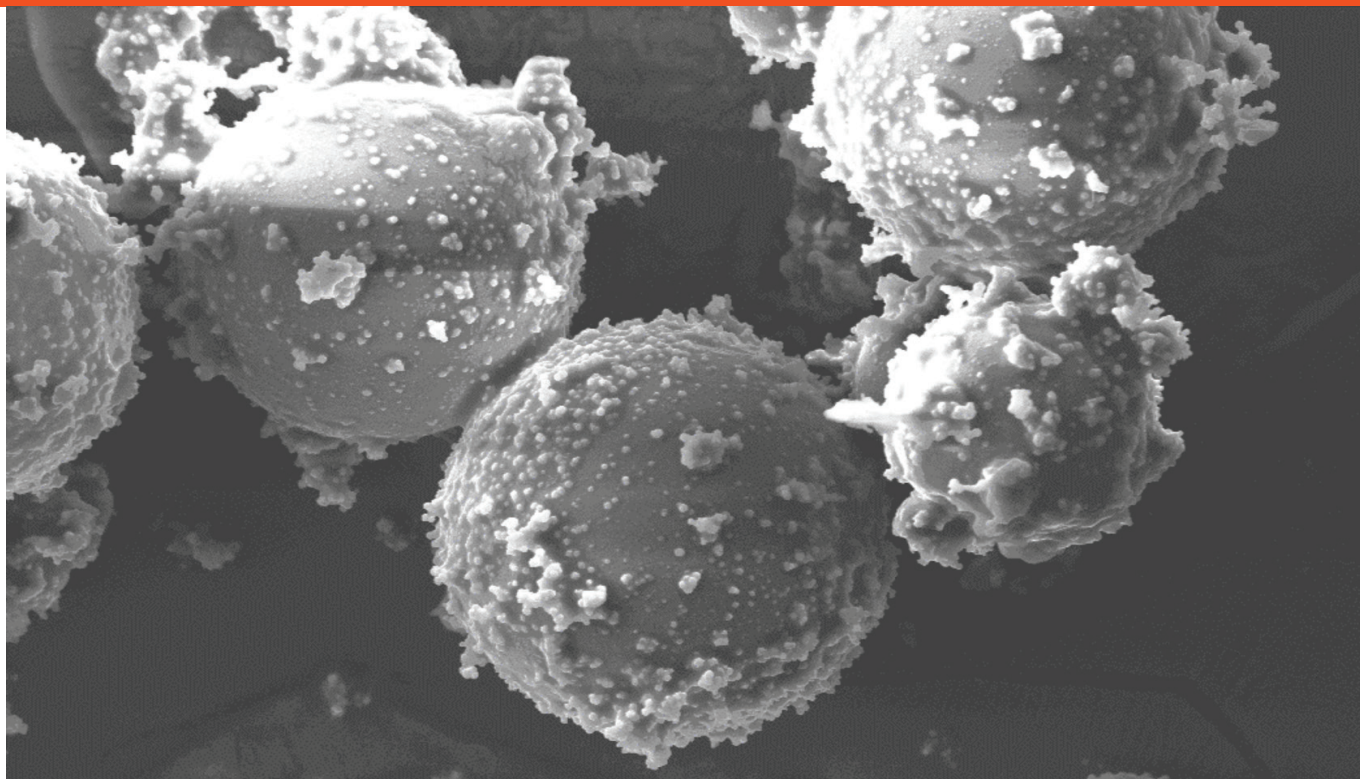
hogy bár nem zajlanak bennük tényleges biológiai folyamatok, mégis összetett, természetes egységként viselkednek. A mikrokapszulák nanorészecskék kibocsátásával kommunikálnak. Két, különböző mikrokapszula között nanorészecskék cseréje zajlik. A jelző „sejt” agonista hatású részecskét bocsát ki, amely a másik, célmikrokapszulát antagonistikus hatású részecskék kibocsátására ösztönzi. Az antagonistaként viselkedő részecske, blokkolva az agonistát kibocsátó mesterséges sejtet, leállítja az agonista részecske kibocsátását, ezzel egyszerre blokkolódik az antagonistikus kibocsátás is és a ciklus újra indul. Ez tulajdonképpen sejt-sejt kölcsönhatásnak felel meg, a szabályozást a mikrokapszulák áteresztőképességének változtatásával érhetjük el. Az elkövetkező időszakban legfontosabb a mikrokapszulák

közötti választás lehetőségének megoldása, amely különböző funkciók ellátását teszi lehetővé.

Alkalmazás az élettelen világban

Az eddigi mikrokapszulázott termékek alkalmazásából vett példák az élő szervezethez kapcsolódtak, a rendellenes működés helyreállítását célozták. A továbbiakban a bennünket körülvevő élettelen világ szebbé-jobbá tétele érdekében létrehozott nano- és mikrorészecskék alkalmazási lehetőségeit vesszük számba.

A mikrokapszulák fontos alkalmazási területe az öngyógyuló műanyagok világa. A környezeti hatásoknak (sugárzás, hő, fizikai igénybevétel) kitett polimer kompozitok öregednek, bennük



7. ábra: Festékekben alkalmazható mikrokapszulák (Szabó Tamás és Papp Katalin felvétele)

mikrorepedések jönnek létre. A probléma megoldását a természetből vett példa inspirálta, vagyis megpróbálták megvalósítani a sérülés hatására létrejövő „gyógyulást”. A polimerek területén már az 50-es években sor került mikrokapszulázással gyógyító technológia kidolgozására. Ezt úgy lehet elérni, hogy a kompozitok mikrokapszulákat tartalmaznak, amelyek különböző anyagokkal vannak töltve. Az öngyógyulást két tényező teheti lehetővé: a kapszulákba töltött anyag és/illetve a mátrixban lévő segédanyag. Javító gyanták esetében ez lehet a monomer, amely a mechanikai sérülés hatására szabaddá válva a polimerben elosztatott segédanyag segítségével a repedést begyógyítja. Kétkomponensű kompozitok esetében lehetséges a komponensek kapszulázása, s a polimerizáció a mátrixban elosztatott katalizátor hatására indul be. Meg kell említeni, hogy teljes „gyógyulás” csak akkor következik be, ha a javítóanyag a repedést, sérült helyet teljesen kitölti, ha a kapszulák a mátrixban egyenletesen oszlanak el a kapszula héjának szilárdsága megfelelő és a felszabaduló javító anyag polimerizációja kellően gyors. Nem sza-

bad elfelejteni, hogy a kapszulák jelenléte a kompozit mechanikai tulajdonságait is befolyásolja.

Az önjavító polimerek megvalósításában a legnagyobb kihívást a folyadékot tartalmazó mikrokapszulák előállítását, polimerbe juttatását, a kapszuláknak a polimerek viselkedésére és mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásának megértését, és az elérhető önjavítási hatékonyság optimalizálása jelenti. A cél az önjavító képesség elérése úgy, hogy az anyag tulajdonságok minél kevésbé romoljanak. Az öngyógyító anyagok felhasználása igen széleskörű, kezdve a mikroelektronikától az autófényezésig, illetve az űrrepülőgépekig. Az 6. ábra. szemlélteti a polimer kompozitok öngyógyulási folyamatát.

A polimerek speciális csoportja a festékek, amelyek vékony rétegben képesek szilárd felületeket a környezeti ártalmaktól megvédeni. Az öngyógyulási folyamat festékek esetében is fontos, amikor is emberi beavatkozás nélkül a sérülések automatikusan, önmaguktól „begyógyulnak”, kijavítódnak. Ma már megvalósítható, hogy az ember által előállított bevonatok hiba esetén (sérülés, a környezet kedvezőtlen megváltozása stb.) megújuljanak. Az intelligens bevonatok automa-

tikusan javítják, illetve megelőzik a bevont szilárd alap sérüléseit. A „töltött” mikrokapszulákat tartalmazó intelligens bevonatok abban különböznek a hagyományos festékektől, kompozitoktól, hogy a bevonatba épített nano- és mikrokapszulák csak úgy és akkor fejtik ki hatásukat, amikor arra szükség van.

A hagyományos korróziógátló bevonatok elsősorban a festék száradása folyamán és a megszilárdult összefüggő bevonatban akadályozzák meg az alapfém rozsdásodását. Ezzel szemben a nano- és mikrokapszulázott termékeket (7. ábra) tartalmazó öngyógyuló korróziógátló festékek esetében, ha a bevonat külső, fizikai, kémiai hatásra megsérül (8. ábra), a kapszulázott korróziógátló anyag a kapszula héjának felhasadásakor szabaddá válva fejt ki hatását, szétterülve meggátolja a szilárd hordozó és az agresszív környezet közti kölcsönhatást és a hiányzó bevonatrészt pótolja.

A kapszulákból a kívánt anyag nemcsak fizikai és kémiai hatásra kerülhet a környezetbe; a megfelelően kialakított porózus héj folyamatos anyagkiáramlást tesz lehetővé, ami a festék antikorróziós tulajdonságait javítja. Ezt a megoldást alkalmazhatjuk



biolerakódás gátlása esetén. A korábban forgalmazott festékek csak rövid ideig gátolták az algásodást. A megfelelően megválasztott, nano- és mikrokapszulázott festék a mátrix szabályozott átjárhatósága miatt folyamatosan bocsátja ki a repellens hatóanyagot, így hosszabbítja meg a festék hasznos élettartamát (lásd a Sárga Ezüst című cikket a Kémiai Panoráma 4. számában).

Egy másik, a mikrorészecskék alkalmazását lehetővé tevő terület a tűzgátló polimer bevonatoké. Ha a festék kompozit mikrokapszulázott terméket tartalmaz, mind a mikrokapszula fala (héj), mind a töltőanyag (mag) képes fokozni az égésgátlást. Ezt kifejtheti fokozott fizikai és kémiai (elszenesedett, izoláló) védőréteg, illetve felhabosodó rendszerek kialakításával, amelyek hőelvonással, endoterm bomlással, párolgással, szublimálással képesek a tűz pusztító hatását csökkenteni. Összefoglalva tehát a nano- és mikrokapszulákat tartalmazó bevonatok alkalmasak a szerkezeti anyagok fokozott védelmére, a bevonatok élettartamának meghosszabbítására korrozív, vagy mikro- és makroorganizmusokat tartalmazó közegben, valamint tűz esetén a hőhatásra bekövetkező károk csökkentésére.

Érdekes megoldás a mikrokapszulák textilipari alkalmazása, köztük is a mikrokapszulákkal módosított ágyneműk. Ebben a különleges esetben a mikrokapszulákból enyhe érintésre, dörzsölésre az álmunkat pihentetőbbé tevő anyagok szabadulnak fel. Nem elképzelhetetlen az olyan, testre szabott, mikrokapszulákat tartalmazó textiliák alkalmazása, amelyek az izzadákonyságot, fázósságot, esetleg a

külső elektromágneses hatásokat is figyelembe veszik.

Hőszabályozás és e-könyv

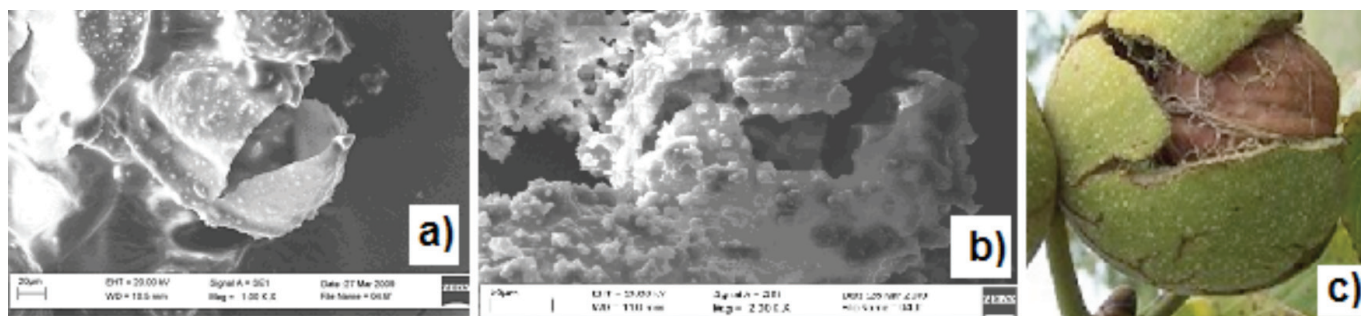
Fontos megemlíteni a halmazállapot váltó mikrokapszulák alkalmazását. Speciális falburkolatba látenshő tárolásra alkalmas anyagot tartalmazó mikrokapszulákat építenek. Ezek a kapszulába foglalt anyagok halmazállapotukat változtatva működnek, képesek magukban elnyelni és tárolni a környezet hőfeleslegét, így akadályozva meg a túlmelegedést. A külső hőmérséklet csökkenése esetén megszilárdulnak és a magukban tárolt hőenergiát leadják, így a hőtároló burkolat ismételt hőelvonásra alkalmassá válik. Ez a megoldás tulajdonképpen egy falba épített légkondicionáló.

Korunk egyik újdonsága az úgynevezett elektronikus papír. A nyolcvanas években alkalmazott változata tulajdonképpen egy polietilén közegben 100 mikrométeres golyókat tartalmazó rendszer volt. A golyók egyik fele fehér, másik fekete volt és kétféle töltéssel rendelkeztek. Ezek a részecskék a külső térerő hatására egyik vagy másik felükkel fordultak az olvasófelület felé, így alakítva ki a kis felbontású szöveget, vagy ábrát. Az egyik fejlesztési irány az elektronvedeseden alapuló technológia volt, egy másik megoldás elektromosan feltöltött TiO₂-t tartalmazó mikrokapszulákat alkalmazott, amiket egy átlátszó polimer réteg tartott egyben. Az elektródok pozitív vagy negatív töltésétől függően a TiO₂ részecskék taszítottak vagy vonzódtak, így alakítva ki a képet. 2000-ben jelent meg az első rugalmas „e-ink”, az elektronikus papír kijelző (electronic paper display, EPD), amit már széles körben alkalmaztak. 2004-ben került piacra az első

e-könyv olvasó, amit közlekedési jelzésekhez, információs táblákhoz is használtak. Ezek rugalmasabbak, kontrasztosabbak voltak, szűrők segítségével színes megjelenítést is lehetővé tettek. Egy másik fejlesztési irány visszatért az elektroforetikus megoldáshoz, amikor fehér mikrorészecskék színes folyadékban úsznak. Ez a megoldás vékony olvasófelületet eredményezett jó felbontással, kontraszttal és gyors képfriességi lehetőséggel. A legújabb fejlesztés során spirális szerkezetű mikrokapszulázott folyadékkristályokat alkalmaznak, amelyek feszültség hatására átlátszóvá, illetve láthatóvá válnak. Ez ma a legígéretesebb színes elektronikus megjelenítés. Napjainkban három elektronikus könyv-olvasó uralja a piacot. Az elektronikus könyvek nagy része vezeték nélküli, hálózati kapcsolattal és érintős képernyővel rendelkezik. A 2010-es években áttörés várható az e-könyvek piacán, elsősorban a színes megjelenítés területén, a legújabbak már alkalmasak lesznek videók lejátszására is.

Az ember a természetből vett példák alapján felismerte a szilárd vagy félig áteresztő képességű, porózus fállal körülhatárolt vagy mátrix mikrorészecskékben rejlő igen széleskörű alkalmazási lehetőséget és a megfelelő technológiák kidolgozásával széles körben meg is valósította azt. Azért ne higgyük, hogy ezzel lezárultak a mikrorészecskék alkalmazási lehetőségei! Gondoljunk csak az utolsó említett példára, az elektronikus könyvre, amit a múlt század végén csak ábráknak vélhettünk, ma pedig már különböző megvalósításai is létrejöttek. Biztosak lehetünk abban, hogy az elkövetkező, nem is távoli jövőben ma még bizarrnak tűnő alkalmazásokkal fogunk találkozni.

Telegdi Judit



8. ábra: Felhasadt vékony (a) és vastag falú (b) kapszula (Szabó Tamás felvétele); a dió termésén széthasadt burok (c)

Tiszafa termős példány ágai



„Az év fája” kezdeményezés Németországból indult, Magyarországon Bartha Dénes, a Nyugat-Magyarországi Egyetem professzora honosította meg 1995-ben. A nagyközönség számára részletesen bemutatott faj kiválasztása nem kizárólagosan az erdészeti szempontból jelentősek közül történik, így a 2011-es év fája, a tiszafa sem tartozik erdőalkotóink közé. Noha általánosan ismert és használt gyógynövények akadtak az eddigi „év fái” között is (bibircses nyír, kislevelű hárs, fekete nyár, közönséges boróka), a tiszafa egy gyógyászati szempontból kiemelten sokat ígérő hatóanyag forrásaként tűnt fel néhány évtizeddel ezelőtt.



Tiszafa termős példány maggal

A tiszafa a nyitvatermők közé tartozik, de nem toboztermő, mint a fenyők. Legalábbis sokáig ez volt a rendszerezők véleménye, így a legtöbb mai kézikönyvben a nyitvatermők külön osztályaként találjuk a tiszafaféléket. Támogatja az elkülönítésüket az is, hogy levelük sem igazi tűlevelű és hiányoznak a fenyőknél megszokott gyantájaraik is. A

molekuláris taxonómiai módszerek azonban igazolták, hogy a tiszafa közeli rokona a tobozos fenyőknek, csak a termős virágzataik redukálódtak, így a magkezdemények magányosan fejlődnek ki a termős példányok leveleinek hónaljában az ágakon. A pikkelyszerű fellevelek itt is megvannak, csak éppen alig tűnnek fel, annyira aprók. A kifejlett magot a pirosra érő magköpeny borítja (ez nem termés, nem bogyó – bár a tiszafa Linné által adott neve erre utal: baccata – azaz „bogyós”). Közismert, hogy ez a fa egyetlen nem mérgező része, a madarak előszeretettel fogyasztják.

Magyar neve alapján sokan valamiféle hungaricumnak vélik, pedig nem az: régebbi neve ternyő tiszafa („ternyő”: inkább elterülő, mint magasra növény), de a folyóhoz nincsen köze, nálunk a Tisza mentén legfeljebb ültetve, kertekben fordul elő. Igazi hazája az atlantikus Európa, ott is elsősorban a hegyvidék. Nálunk valószínűleg a jégkor utáni

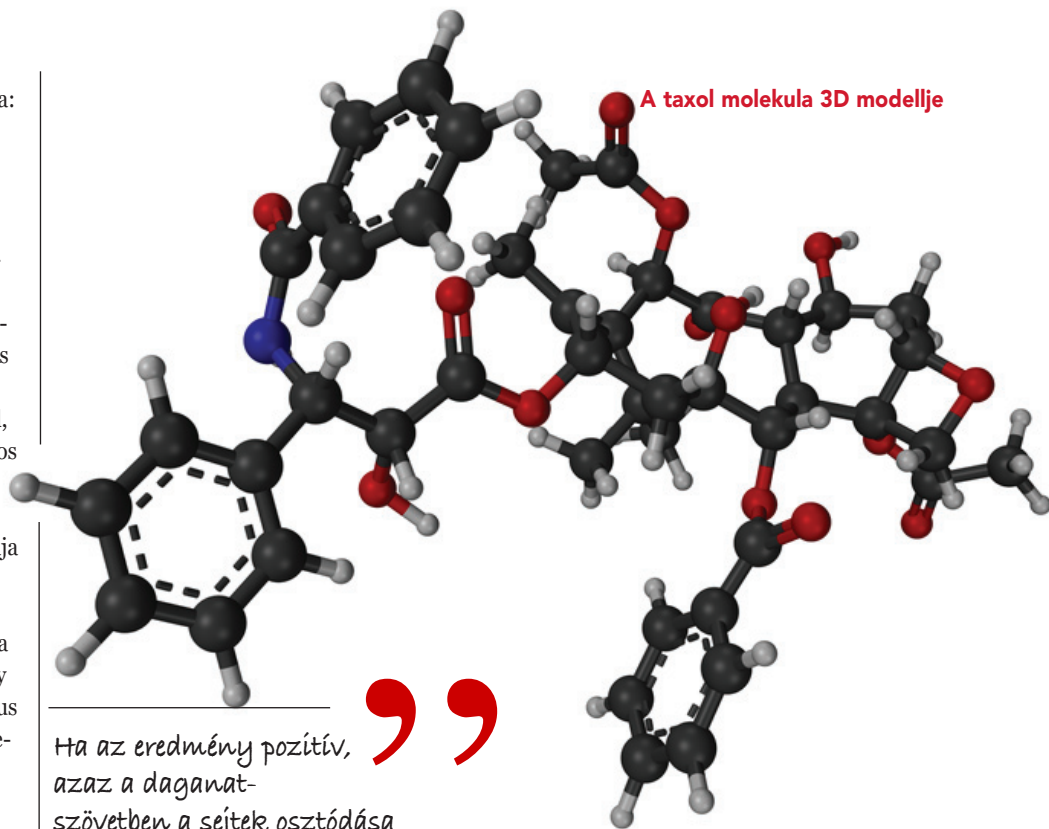


felemeledés „Bükk-korának” maradványa: a Bükk hegységben szórványosan, a Bakonyban Szentgálnál bükkerdőben nagy számban fordul elő vadon. Vélhetnénk, tőlünk nyugatabbra gyakori, de mégsem; a XIX. század óta a szabványos erdő- és vadgazdálkodásnak esett áldozatul, mert nem nézték jó szemmel a bükkösök aljnövényzetében évekig növegető tiszafa csemetékét és mindent meg is tettek távoltartására. Ma már általánosan természetvédelem alatt áll, ebben a tekintetben a több tízezer példányos szentgáli tiszafás európai jelentőségű élő génbank. Nem erdészeti fa tehát, mégsem haszontalan: igen kemény, nehéz, tömör fája ugyanakkor igen rugalmas, íjnak kitűnő. Tiszafából készült a tiroli gleccser jegében épen maradt Ötzi íja, így nem csoda, hogy a fája az ókorban és a középkorban még nagy becsben állt (a nemzetség latin neve – Taxus – is az íjat jelentő görög szóból eredeztethető), bár mérgező voltáról az ókori írók (Dioszkuridész, Plinius, Julius Caesar) – néha túlzásokkal is – már beszámolnak. A keltáknál pedig kultikus jelentőségre tett szert. Fája egyébként nem csak íjként szolgált: gyönyörű, vörösbarna csiszolata esztergált műtárgyak készítésére teszi alkalmassá.

Bár díszfaként nem ritkaság, árnyas helyen szépíti a kertet, számos típusa (fajtája, szelekciója), sőt színváltozata ismert. Aki magas, sudár díszfára vágyik, mégse keresse: akár több száz esztendő élete során a tiszafa legfölbjebb 20 méteresre nő (a Nyugat-Magyarországi Egyetem adatbázisa alapján a 19 méteres legmagasabb hazai példány Dégen él, a legöregebbnek tartott 300 éves pedig Benczúrfalván).

Vegyészek célkeresztjében

A taxol első adata az Észak-Amerika pacifikus területein honos oregoni tiszafa (*Taxus brevifolia*) kérgéből előállított kivonathoz kötődik. Az erről szóló beszámoló 1971-ben jelent meg. Érdekes a *Journal of American Chemical Society*-ben megjelent cikk teljes címét idéznünk: “Plant antitumor agents. VI. Isolation and structure of taxol, a novel antileukemic and antitumor agent from *Taxus brevifolia*”. A sorozatcím ugyanis arra utal, hogy a felfedezés nem véletlen műve, hanem egy átfogó kutatási program során



A taxol molekula 3D modellje

Ha az eredmény pozitív, azaz a daganat-szövetben a sejtek osztódása megáll, netán a sejtek el is pusztulnak, egyre finomabb közelítéssel állítható elő tisztán a hatásért felelős vegyület



fölfedezett új természetes vegyületről van szó.

A paklitaxel egyike azon növényi eredetű hatóanyagoknak, amelyek sokoldalúan igazolt hatásosággal képesek olyan szinten gátolni az emberben a rosszindulatú dagانات kifejlődését, az áttételek kialakulását, amellyel a hagyományos kemoterápiás szerekkel és a sugárkezeléssel azonos megítélés alá eshet. Márpedig ilyen nem sok van. A dísznövényként sem ritka madagaszkári rózsameténg (*Catharanthus roseus*) alkaloidjai, a himalájai tojásbogyóból (*Podophyllum emodi*) kivont podofillotoxin, a tiszafával rokonságban álló áltiszafa (*Cephalotaxus*) egyes fajából elkülönített homoharringtonin, a kínai *Camptotheca acuminata*-ból nyert kamptothecin, valamint a rózsameténg óceániai rokona, a *Bleekeria* hatóanyaga (ellipticin) a klinikai gyakorlatban alkalmazásban álló, növényi eredetű szerek (ld. Növényi eredetű gyógyszerek című írásunkat

a Kémiai Panoráma 5. számában). Joggal tehető fel a kérdés: csak ennyi? Hiszen mást sem hallunk, mint hogy a növényvilág a gyógyításra alkalmas anyagok kimeríthetetlen forrása! És mintha az utóbbit visszahagoznánk az a sok biztató hír is, amellyel oly gyakran találkozunk újságjainkban vagy a média egyéb csatornáin: volt már szó a noniról, a macskakaromról, a mongorókaról, a pecsétviaszgombaról, ki tudja még miről.

Való igaz, hogy a növényi anyagok rendszeres és hatástanilag célzott kutatása egyáltalán nem fölösleges: kéthavonta kb. 40-50 olyan közlemény kivonatát jelentetik meg a témát szemlélő elektronikus és nyomtatott fórumok, amelyekben egy vagy több új anyag ilyen irányú vizsgálata pozitív eredménnyel járt. Csakhogy e közlések úgynevezett első lépcsős tesztben (laboratóriumi körülmények között valamely testorganizmuson, leggyakrabban szövettenyészetben) mutatják ki a kedvező hatást. Lényegesen kevesebb a pozitív állatkísérlet, és még e fázisnál is igen messze vagyunk attól, amit egy törzskönyvezett, széles körben és nagy elfogadottsággal bíró gyógyszer jelent. Hogy idáig eljussunk, ahhoz olyan szisztematikus, a felfedezés esélyét lényegesen növelő kutatási módszerre

van szükség, amelynek előnyeit éppen a paklitaxel felfedezése példázza.

A médiában gyakori hírverés többsége sem teljesen alaptalan, sőt a lista alaposan bővíthető. Hiszen ma már egyértelműen igazolták, hogy egyfajta kiegyensúlyozott, sokféle forrásból összeállított étrend, káposztafélékkel, céklával, számos gyümölcssel jelentősen csökkenti a daganatos megbetegedések kockázatát. A hírbe hozottak, mint a macskakarom vagy a gyógygomba pedig valóban fokozzák a szervezet természetes ellenállóképességét, ami a daganatok kialakulása szempontjából sem mellékes. A ma elfogadott elmélet szerint valószínűleg jóval gyakoribb lenne a rákos betegség, ha minden daganatkezdemény teljesen ki tudna fejlődni a szervezetben. A megfelelő étel, kiegészítve az úgynevezett adaptogén hatású gyógynövény-készítményekkel nem lebecsülhető megelőzési módszer. Éppen ebben adódik a különbség: a fent említett növényi anyagok a már kialakult, orvosiilag teljeskörűen felismert rákos daganatok megszüntetését végzik.

Tegyük hozzá: az első lépésben vizsgált fajok között is nagyon sok ígéretes adódott a mai napig, sőt közöttük Magyarországon őshonosak is akadnak. Gyógyszerré válásuk azonban nehéz, rögzös, sok munkát és nagyon sok pénzt igénylő úton valósulhat csak meg – ha egyáltalán megvalósul.

Mire jó a szkrinelés?

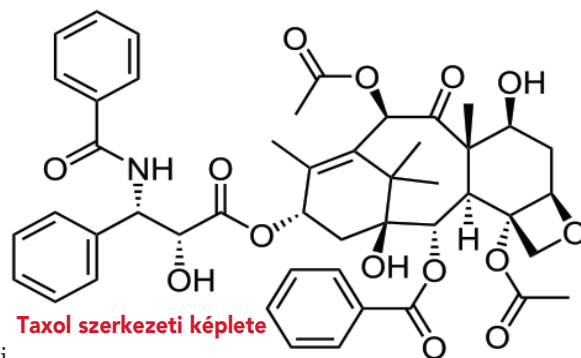
Az Egyesült Államok Nemzeti Rákkutató Intézete (National Cancer Institute) azzal a céllal indította meg a kutatási programot a múlt század hatvanas éveiben, hogy ha létezik a növényvilágban olyan anyagfajta, olyan vegyület, amely alkalmas a rák kezelésére, akkor az semmiképp se maradjon rejtve, felfedezetlenül. Igaz, hogy a növényvilág hatalmas, az egyes fajokban található, biológiailag aktív anyagok száma pedig talán egy nagyságrenddel is több ennél, kellően nagy hálóval merítve, a cél elérhető.

A módszer a hatóanyagok szkrinelése: a kivonatokat egy faj esetében is lehetőleg minél több szervből, több fejlődési szakaszban készítik, majd – a legszükségesebb tisztító eljárást követően – többféle adagolásban és/vagy töménységben a teszt-organizmushoz juttatják. Ha az eredmény pozitív, azaz a

daganatszövetben a sejtek osztódása megáll, netán a sejtek el is pusztulnak, egyre finomabb közelítéssel állítható elő tisztán a hatásért felelős vegyület, ami további vizsgálatok és tesztek útján a hatásmechanizmust is felismerhetővé teszi.

A Nemzeti Rákkutató Intézet által kezdeményezett programban kézenfekvő módon először az országban honos növényfajok kivonataival indítottak. Erőteljesen támaszkodtak a népgyógyászati adatokra, hiszen számos példa igazolta, hogy az indiánok által gyógyításra alkalmazott növények jelentős része farmakológiailag hatásos anyagot tartalmaz (pl. a nálunk is kedvelt kasvirágot is eredetileg az észak-amerikai indiánok használták gyógynövényként). Évente 30 ezer kivonat ment át a szűrőn. A munka pontosságát fokozta, hogy egyidejűleg három laboratóriumban végezték a teszteket. A növényi anyag gyűjtését a terepen dolgozó botanikusok végezték, köztük Arthur Barclay, aki 1962 augusztusában magköpenyes magot, hajtást és kérget gyűjtött egy oregoni tiszafáról (két minta adódott az említett szervekből). Az oregoni tiszafa kémiailag lényegében ismeretlen volt akkoriban: csak az európai rokonáról voltak adatok, de nem szerepelt a népgyógyászati listán sem.

A teszt szövetenyészetén pozitív eredményt adott, de a finomabb értékelés érdekében több ismétlésre volt szükség. Így 1964-ben Barclay ugyanott megismételte a gyűjtést. Most már csak kérget szedett, de abból 30 fontot (kb. 13 és fél kg). A kivonatot ezúttal már frakciókra bontották és igyekeztek a tiszta hatóanyaghoz is eljutni. Az akkori előírásoknak megfelelő tisztaság viszonylag könnyen elérhető volt, de a névadásnál még csak abban lehettek biztosak, hogy a kérdéses vegyületben alkoholos hidroxilcsoport van, ezért adták a taxol nevet az új anyagnak. Érdekessége a történetnek, hogy a tiszta és meghatározott hatóanyag elérése érdekében a tiszafa kivonata ebben az időben versenyt futott a Camptotheca acuminata-ból nyert kivonattal. A tiszafa hátrányára szolt a hatóanyag rendkívül kis mennyisége, amely ellentmondott a Rákkutató Intézet előírásá-



nak, miszerint a természetben nagy mennyiségben található anyagokat kell bevonni a vizsgálatokba. A felfedezésről szóló, részben személyes beszámolók szerint néha a vizsgálatot végző kutató macacssága is szerepet játszott abban, hogy a tiszafakérgét végül is nem ejtették a távlatos források közül. Mindenesetre mentő körülményként adódott, hogy a 60-as évek végefelé a tömegspektrometria, a röntgen-kristallográfia és az NMR (mágneses-rezonancia)-spektroszkópia egyre pontosabbá és a rutin-feladatokban is alkalmazhatóvá válva bekeverülhetett a fegyvertárba.

A tiszta anyag molekulájának először az összegképletét sikerült meghatározniuk: C₄₇H₅₁NO₁₄. A szerkezet felderítése azon két kutató érdeme, akik korábban is kitartottak az anyag mellett: Mansukh Wani és Monroe Wall (az említett 1971-es közlemény szerzőiről van szó). A taxol négy gyűrűs részből és egy nyílt szénláncú szakaszból áll, bonyolult, 11 sztereocentrumot tartalmazó molekula (Racionális neve: (2α,4α,5β,7β,10β,13α)-4,10-bisz(acetiloxi)-13-[[[(2R,3S)-3-(benzoiilamino)-2-hidroxi-3-fenilpropanoil]oxi]-1,7-dihidroxi-9-oxo-5,20-epoxitax-11-en-2-yl benzoát]).

Természetes forrásból, vagy szintézis útján?

A tiszafa gyógyászati hasznosításának gátjaként azonban felmerült az a tény, hogy a taxol csak igen kis mennyiségben van jelen a fa kérgében, ezért az európai rokonához hasonlóan szintén igen lassan növény fa természetes állományairól, mint folyamatosan feldolgozható forrásról, le kellett mondani, hiszen ez az erdőségek gyors kiirtásával járt volna. Az említett tömegű kéreg annak idején csupán fél gramm hatóanyagot hozott, ráadásul a kérgétől nagyrészt megfosztott fa általában

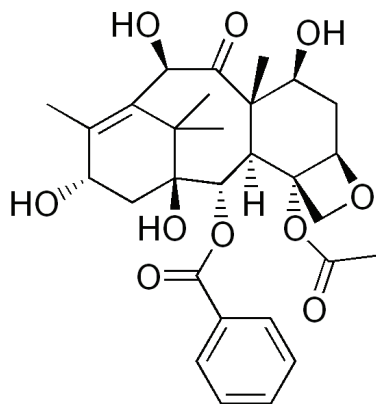


elpusztul. Megfelelő forrás híján a taxol hatástani kutatása évekig abbamaradt. Amidőn a Rákkutató Intézet engedett a korábbi szigorú protokolljából, számos parkoló pályára állított programot felújítottak. A taxol esetében döntő érveként esett latba, hogy a rendkívül gyors növekedésű B16 egér melanoma sejtenyésztéssel szemben igen aktívnak bizonyult. Egyszerűsítette a vizsgálatokat az úgynevezett xenograft modell bevezetése: ennek során az emberi daganatból nyert sejtenyészeteket csupasz egér bőrére ültetik (ráadásul az állat immunválaszra képes telen törzset képvisel). Néhány éven belül a hatásmechanizmust is sikerült tisztázni: a taxol az osztódó daganatsejtek mikrotubulusait felépítő tubulin fehérje monomerek polimerizálódását gátolja, lehetetlenné téve ezáltal az osztódást. Mire azonban a klinikai vizsgálatok I és II szakaszai lezárultak és a vegyület "Taxol" márkanéven elindulhatott a törzskönyvezés felé, már 360 ezer elpusztított tiszafa több, mint 100 kiló kérge adta a felhasznált mennyiséget. A természetvédők támadásba lendültek – érthetően, hiszen az oregoni tiszafa önmagában is védendő flóra-eleme a kontinens pacifikus partvidékeinek.

A nyersanyag biztosítására két alternatíva kínálkozott: a) a hetvenes évektől a növényi anyag (szaporítóanyag vagy nyersanyagforrás) előállításában teret nyerő in vitro módszerek (laboratóriumi sejt- és szövetkultúrák) alkalmazása, b) a taxol bioszintézisének megismerését követően a fa egyéb szerveiben – esetleg – nagyobb arányban mutatózó előanyag kinyerését követően a hatásos forma félszintézissel történő előállítása. Mindkét lehetőséget kipróbálták.

A félszintézishez vezető út az előanyagok

10-dezacetilbakkatin



felfedezését jelentette. Ennek során – különböző műhelyekben – alaposan feltárták a nemzetség egyéb fajait is, köztük az európai tiszafát, a nálunk is honos *Taxus baccata* testtájainak anyagait. Ígéretesnek tűnt, hogy a levelekben található dezacetilbakkatin félszintézissel paklitaxellé alakítható át, ugyanakkor a folyamatosan képződő levél jóval elérhetőbb, mint a kéreg, így a gyűjtésével nem pusztul a fa maga. A 10-dezacetilbakkatin a paklitaxellel párhuzamosan a mellrész és a petefészkek daganatos betegségeinek ellenszere.

A gyógyászati felhasználás másik akadálya a taxol rossz vízoldékonysága volt. Mindaddig késett a szükséges klinikai vizsgálatok megindítása, amíg ez a probléma fennállt. Számos ország kutatói próbálkoztak a megfelelő vívőanyaggal, ennek során magyar szabadalom is született. A 90-es években a Human Rt. készítményében az egyébként hidrofób (víztaszító, vízben nem oldódó) paklitaxelt albuminhoz kötötték, ami a beteg vérébe könnyen bejuttatható, majd a hordozóról leválva fejtheti ki hatását. A paklitaxel ma forgalmazott készítményeiben azonban általánosan a vízoldékonyságot biztosító makrogol-glicerín-ricinoleát és vízmentes etanol a hordozó anyag, ugyanakkor ezek sajnos a jelentkező mellékhatások nagy részéért is felelősek.

A kezdetben, még az FDA (Food and Drug Administration, az Egyesült Államok gyógyszerhatósága) általi regisztráció idején (1992) is Taxol márkanévet viselő gyógyszert a szabadalmat birtokló gyógyszergyár (BMS, Bristol-Myers Squibb) indítványára változtatták paklitaxellé. Érvelésük szerint a taxol a vegyület neve a tudományos irodalomban, ezért a gyógyszernek új nevet kell bejegyeztenni.

A 10-dezacetilbakkatin taxolhoz vezető félszintetikus útja még mindig túlságosan nehézkes (11 kémiai lépést és 7 vegyület izolálását kívánja meg, továbbá 13 oldószert és 13 szerves reagenst használ fel), ezért a Paclitaxelt ma már a BMS biotechnológiai eljárásával növényi sejtfermentációs úton állítják elő.

Röviden tisztáznunk kell, hogy a tiszafa említett mérgező voltáért nem a taxol és

rokonvegyületei (taxánok) a felelősek. Jóval korábban, már 1890-ben kimutattak egy több alkaloidból álló mixtúrát, amelyet taxinnak neveztek el. A levelek vagy magvak fogyasztása a keringés összeomlásához és szívmegálláshoz vezet, de ebben a taxánoknak, nem utolsósorban kis mennyiségüknek köszönhetően, nincs szerepük.

László-Bencsik Ábel

✳ További olvasnivalók

- Bartha D. (szerk.): Magyarország ritka fa- és cserjefajai. Tilia VII. Sopron, 1999.
- G. M. Cragg and D. J. Newman: Plants as a Source of Anti-Cancer-Agents. *Ethnopharmacology, EOLS: www.eolss.net*
- R. Croteau et al.: Taxol biosynthesis and molecular genetics. *Phytochem Rev*, 2006, 5:75
- Csupor D.: A tiszafa és a taxol. Családorvosi fórum. *Fitoterápia*. 2004, 4:72-74
- Fekete L., Mágócsy-Dietz S.: Erdészeti növénytan. Pátria, Budapest, 1896.
- Hegi, G.: *Illustrierte Flora von Mittel-Europa*. München, 1936.
- A. Hilger, F. Brande: Über Taxin, das Alkaloid des Eibenbaumes (*Taxus baccata*). *Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft*. 1890, 23:464-468
- H. Meden, W. Rath, W. Kuhn: Taxol – A New Cytostatic Agent for the Treatment of Ovarian and Breast Cancer. *Geburthilfe Frauenheilkunde*, 1994, 54:4 (Thieme e-journals)
- Podani J.: A szárazföldi növények evolúciója és rendszertana. ELTE, Budapest, 2004.
- C. Turkington: Mérgek és ellenanyagok lexikona. Corvina, Budapest, 1995.
- M. E. Wall, M. C. Wani: Camptothecin and Taxol. *Discovery to clinic. Cancer Research*, 1995, 55:760
- M. C. Wani, H.L. Taylor, M. E. Wall: Plant antitumor agents. VI. Isolation and structure of taxol, a novel antileukemic and antitumor agent from *Taxus brevifolia*. *J. Amer. Chem. Soc.* 1971, 93: 2325–2327
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Paclitaxel>
- <http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/pgcc/winners/gspa04.html>

MOLEKULÁK fogycókúrán

A gyógyszergyártás az utóbbi időben komoly nehézségekkel szembesül. Az egyre nagyobb molekulatömegű és lipofilitású molekulák egyre nagyobb fejlesztési kockázatot hordoznak, meredeken csökken az új hatóanyagok száma, nő az előállítási költségük. Van-e kiút?

A gyógyszeriparnak napjainkban súlyos kihívásokkal kell szembenéznie. Az engedélyezési és finanszírozási oldalon jelentős átalakulások zajlanak. Az engedélyező hatóságok egyre szigorúbb elvárásokat támasztanak a gyógyszerjelöltekkel szemben, miközben az egyes nemzeti társadalombiztosítások költségérzékenysége nő, teherbíró képessége viszont csökken. A gyógyszerkutatás egyre növekvő költségei mellett az új gyógyszerek száma a gyógyszerjelölt molekulák növekvő kiesése miatt szintén csökkenő tendenciát mutat, azaz az egy gyógyszerjelölthez eső kutatási és fejlesztési költségek meredeken emelkednek. Gyógyszeripari oldalról ez a folyamat fenntarthatatlan, ezért minden ipari szereplőnek és ezen belül minden szakterületnek elsődleges feladata, hogy a kialakult helyzetre a saját területén megoldási javaslatokat dolgozzon ki.

Három mérföldkő

A gyógyszerkutatás kémiai tevékenységeit áttekintve három mérföldkő rajzolódik ki. A választott indikáció (betegség) patomechanizmusában szerepet játszó molekuláris célpont azonosítását és validálását követően az első feladat a megfelelő kémiai kiindulópont azonosítása. A célponton aktívnak mutató találatok jellemzésével kiválasztott kémiai kiindulópontok korai optimalálásával előbb a gyógyszerjelölt molekulától elvárt tulajdonságok kialakításának lehetőségét magában hordozó vezérmolekulát keresünk. Végül a vezérmolekula valamennyi fontos tulajdonságra kiterjedő sokdimenziós

gyógyszerkémiai optimalása vezet el a fejlesztési jelölt azonosításáig. Amennyiben tehát a fenti problémákra megoldásokat szeretnénk találni, nekünk a gyógyszerkémia területén érdemes vizsgálódnunk.

Hogyan lehetséges olyan fejlesztési jelöltek azonosítása, amelyek az eddigieknél nagyobb eséllyel válhatnak gyógyszerre? Annak érdekében, hogy a kémiai kiindulópontoktól ideális esetben elvárható sajátságokat áttekintsük, érdemes a forgalomban lévő gyógyszerek jellemzőiből kiindulni. A vezérmolekulák és a belőlük származtatott gyógyszerek kémiai sajátságait először több mint egy évtizede hasonlították össze az AstraZeneca és a GlaxoSmithKline cégek kutatói. Míg az AstraZeneca elemzésében [1] a vállalatnál folytatott kutatási programokat tekintette alapul, addig a GlaxoSmithKline adatkészletét [2] az ezredfordulón publikált 480 vezérmolekula-gyógyszer pár képezte. Annak ellenére, hogy a két cég más adatkészletet használt az összehasonlításához az elemzések nagyban hasonló megállapításokra jutottak. Mindkét cég kutatói azt találták, hogy a vezérmolekulától a fejlesztési jelöltig (illetve a piaca kerülő gyógyszerig, hiszen a klinikai kutatás során a kémiai szerkezet már nem változik) a vezérmolekulák molekulatömege (MW) és lipofilitása (clogP), a molekulában megtalálható hidrogénkötés donorok (HBD) és akceptorok (HBA) száma, valamint a for-

gatható kötések (Rot) és gyűrűk (Ring) száma is egyértelmű növekedést mutat.

A sajátságok változása egyértelműen mutat rá arra a tényre, hogy az opti-

Optimalálás során a vezérmolekulák tömege megnőtt.

más során a vezérmolekulák egyre nagyobb molekulatömegűekké és egyre lipofilabbakká válnak, amit a molekulaszervezet bonyolultabbá, komplexebbé válása okoz. Ebből viszont az a következtetés adódik, hogy a molekulatömegnek, a komplexitásnak és a lipofilitásnak már a vezérmolekulák szintjén célszerű gátat szabni. Erre szolgáltak az Oprea és munkatársai által bevezetett kritériumok, amelyek az ideális vezérmolekulák molekulatömegét 200–350 Da, lipofilitását 1.0–3.0 clogP egységben határozták meg [3]. A közelmúlt gyógyszerkutatási programjai-

Vezérmolekula – Fejlesztési jelölt optimalálás	ΔMW	$\Delta clogP$	ΔHBD	ΔHBA	$\Delta Ring$	ΔRot
AstraZeneca	89.0	1.16	0.2	1.0	1.0	2.0
GlaxoSmithKline	42.0	0.5	-0.05	0.3	0.2	0.9

A vezérmolekulák sajátságainak változása a klinikai jelöltig történő optimalálás során

	ΔMW	$\Delta clogP$	ΔHBD	ΔHBA	$\Delta Ring$	ΔRot
Vezérmolekula – Fejlesztési jelölt optimalálás	51,5	0,2	0,8	0,3	0,4	0,7

A kiindulópontok sajátságainak változása a vezérmolekuláig történő optimalálás során



nak elemzése során azonban arra a következtetésre juthatunk, hogy a mai vezérmolekulák többsége nem felel meg ezeknek a kritériumoknak, mivel mind molekulatömegük, mind pedig lipofilitásuk meghaladja a kívánatos mértéket. Érdeemes megvizsgálnunk, hogy a mai vezérmolekulák kedvezőtlen sajátságai mennyiben vezethetők vissza a kémiai kiindulópontok jellemző tulajdonságaira. Azaz, a vezérmolekulaszerű vegyületek fenti definícióját kielégítő molekulák azonosításához célszerű megvizsgálnunk a kiindulópontok megfelelő sajátságait is. Ezt a feladatot legegyszerűbben a kémiai kiindulópontok és a megfelelő vezérmolekulák sajátságainak összevetésével tudjuk megoldani. A mellékelt táblázatban a különböző módszerekkel azonosított kiindulópontok vezérmolekulává történő optimálása során a fizikai-kémiai paraméterekben tapasztalt változásokat foglaltuk össze.

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a napjaink gyógyszerkutatási programjaiban azonosított vezérmolekulák a kiindulópontok természetétől függetlenül azoknál nagyobb molekulatömeggel és így nagyobb komplexitással, valamint nagyobb lipofilitással jellemezhetőek. A fejlesztési jelöltek kritikus paramétereinek romlása tehát nem csupán a vezérmolekulából induló optimálások eredménye, hanem már a kiindulópontokból vezérmolekulává történő optimálás során bekövetkezik [4].

A kiindulópontokból előbb vezérmolekulává, majd fejlesztési jelöltté optimált vegyületek vizsgálata alapján tehát megállapíthatjuk, hogy az alapvetően a hatékonyság javítását célzó optimálással a vegyületek fizikai-kémiai sajátságai, azon belül is molekulatömegük és lipofilitásuk egyre kedvezőtlenebbé válik. Gleeson és munkatársai [5] rámutattak arra, hogy a molekulatömeg és a lipofilitás növekedésével csökken a vegyületek oldhatósága, romlik felszívódásuk, fokozódik metabolizmusuk és eliminációjuk, míg mások a vegyületek toxikus sajátságainak romlását figyelték meg [6]. Leeson és munkatársai [7] bizonyították, hogy a fizikai-kémiai sajátságok ilyen változása csökkenti a vegyületek szelektivitását és ezzel növeli a kedvezőtlen mellékhatások megjelenésének valószínűségét.

Összefoglalóan tehát azt mondhatjuk, hogy az

egyre nagyobb molekulatömegű és egyre lipofílebb molekulák egyre nagyobb fejlesztési kockázatot hordoznak. Ezáltal tehát a fizikai-kémiai sajátságok romlása közvetlenül felelőssé tehető a gyógyszerjelöltek növekvő kiesési rátájáért, azaz végső soron kapcsolatba hozható az új gyógyszerek számának csökkenésével, illetve az egy gyógyszerjelöltre eső kutatási és fejlesztési költségek emelkedésével. Azaz a molekulatömeg és a lipofilitás olyan paraméterek, amelyek egy molekula gyógyszerre válásának esélyét alapvető módon befolyásolják.

Úgy híznak el, mint az ember

Kézenfekvő analógiának adódik az emberi elhízás példája. Az obezitás esetében a testtömeg (MW) és azon belül is a testszír (logP) olyan mértékű növekedéséről beszélünk, amely az életkilátásokat (fejlesztettség) jelentős mértékben rontja. A kóros elhízás, hasonlóan a molekulák esetén tapasztalt jelenséghez, alapvetően nem genetikai tényezőktől (azaz a kiindulópontok eredetétől) függ, hanem elsősorban táplálkozási és életvezetési okokra (optimálási stratégia) vezethető vissza.

De vajon mi állhat a molekulák elhízása-

nak, azaz a kritikus fizikai-kémiai tulajdonságok szinte elkerülhetetlenek látszó romlása hátterében? Mivel a gyógyszerkémiai optimálások és ezen belül is a korai optimálás elsődleges hajtóereje a hatékonyság javítása, az okokat valószínűleg a hatékonyságot befolyásoló molekuláris felismerési folyamatban célszerű keresni.

A mért hatékonysággal összefüggésbe hozható kötődési esemény során a ligandum és a makromolekuláris célpont egyaránt deszolvatálódik és konformációs változáson megy át. A deszolvatáció egyaránt érinti a ligandumot és a tipikusan fehérje célpontot is. Előbbinek el kell veszítenie szolvát burkát, hogy a fehérjével kölcsönhatásba lépjen, míg utóbbi esetében a kötődés feltétele a kötőhely legalább részleges deszolvatációja. A valóságban ezek a folyamatok időben gyakorlatilag elválaszthatatlanok, így a ligandum-fehérje komplex kialakulása bonyolult egyensúlyi folyamatok eredménye. Energetikai szempontból ezt a folyamatot a kötődési szabadentalpia változás jellemzi, amelyet a következőképpen számíthatunk:

$$\Delta G_{\text{kötődési}} = RT \ln K_d \sim -RT \ln K_i$$

$$\Delta G_{\text{kötődési}} = \Delta H - T\Delta S$$

Konyhaművészet



Entalpia dominált optimálás

ΔH

Tervezett, specifikus kölcsönhatások

Gyorsétterem



Entrópia dominált optimálás

ΔS

Aspecifikus kölcsönhatások, MW, logP

Az entalpiikus és entrópiikus optimálás stratégiája

R

ahol R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet, K_d a ligandum disszociációs állandója, míg K_i a kísérletekben leggyakrabban mért gátlási állandó.

A hatékonyság javítása érdekében végzett optimalizálás során elsődleges célunk a K_p , illetve K_d javítása, azaz termodinamikai értelemben a kötődési szabadentalpia csökkentése. A következő egyenlet szerint ezt a célt alapvetően kétféleképpen érhetjük el, a kötődési entalpiaváltozás csökkentésével, vagy a kötődési entrópiaváltozás növelésével.

$$\Delta G_{\text{kötődési}} = \Delta H - T\Delta S$$

Ha optimalizációs lehetőségeinket termodinamikai szempontból nézzük, ezek alapján megkülönböztethetünk entalpiikus és entrópiikus optimalizálást [8]. A valóságban azonban az entalpia-entrópia kompenzáció jelensége miatt általában entalpia-, illetve entrópia-dominált optimalizációs stratégiákról beszélhetünk.

Analógiánkban az entalpia-dominált optimalizációs stratégiát a konyhaművészeti megoldásokhoz hasonlíthatjuk. Az ilyen optimalizálás során célunk új, specifikus kölcsönhatások kialakítása a ligandum és a célfehérje között, hiszen ezek lesznek azok, amelyek számottevő entalpianyereséggel járnak. Sajnos az ilyen kölcsönhatások kialakítása azonban több szempontból is nehézkes. Egyrészt tisztában kell lennünk azzal, hogy csak az optimális geometriájú kölcsönhatások hoznak számottevő entalpianyereséget. Az ilyen kölcsönhatások kialakításához a szerkezeti információ elengedhetetlen, ami a célpontok egy részénél nagy kihívást jelent. Másrészt viszont a kölcsönhatások új poláris atomok jelenlétét feltételezik, amelyek másfelől jelentős deszolvatációs entalpia büntetést jelentenek. A kedvező entalpiikus kölcsönhatások ugyanakkor a molekula flexibilitásának csökkentésén át további entrópiikus büntetést eredményeznek. Ennek eredményeképpen legtöbb esetben a kedvező entalpiaváltozást a kedvezőtlen entrópia változások könnyen kompenzálják. Hasonlóan, egy kulináris értelemben páratlan étkezés sok-sok előkészületet és fáradságot igényel, az elfogyasztás körülményeinek zavarai azonban sokszor a legjobb ízeket is feledtetik.

Alapvetően más a helyzet az entrópiikus optimalizálás esetében. Itt a ligandum polaritásának csökkentésével viszonylag egyszerűen tehetünk szert számottevő szolvatációs entrópia nyereségre. Ráadásul a lipofil ligandumok könnyebben szorítják ki a vízmolekulákat a fehérje lipofil zsebeiből. Végül pedig a gyógyszerkémiaiában szokásos gyűrű-lánc stratégiák a folyamatot a konformációs entrópia változás szempontjából is kedvezővé teszik. Ennek köszönhetően az entrópiikus optimalizálás a hatékonyságot tipikusan a molekulatömeg és a lipofilitás növelésével javítja és nem kívánja meg specifikus kölcsönhatások kialakítását, lényegesen egyszerűbben valósítható meg. Ebben az értelemben az entrópiikus optimalizálás a gyorséttermekben elérhető egyszerű és gyors étkezés analógiája, amely az éhséget hamar csillapítja, de az egészséges táplálkozás kívánalmainak általában nem felel meg. Ugye nem lepődünk meg azon, hogy a legtöbb elhízott ember éppen a gyorséttermek hazájában, az Egyesült Államokban van? Hasonlóképpen az idő szorításában, a hatékonyság gyors javítása érdekében végzett gyógyszerkémiai optimalizálások is főleg entrópiikusak és értelemszerűen elhízott, kedvezőtlen fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkező vegyületeket eredményeznek.

Optimalizálható-e az optimalizálás?

Vizsgálataink tehát rámutattak arra, hogy a molekulák elhízása nem a véletlen műve, hanem legtöbbször az optimalizációs stratégia helytelen megválasztásának következménye. A pusztán a hatékonyságra koncentráló, rövid távú érdekek által vezérelt gyógyszerkémiai optimalizálások szükségképpen entrópiikusak. Azaz a kedvezőtlen fizikai-kémiai tulajdonságok megjelenésének termodinamikai okai vannak.

Most, hogy a molekulák elhízásának egyik legfontosabb okát tisztáztuk, felmerül a kérdés: mit tehetünk a jelenség ellen? Hogyan akadályozható meg a fizikai-kémiai paraméterek és ezzel a molekulák fejleszhetőségének romlása?

Az emberi elhízás analógiájánál maradván három ponton avatkozhatunk be. A testtömeg index rendszeres figyelemmel kísérése, a bevitt kalóriák gondos követése és az élet-

módváltás menekülést jelenthet a kóros elhízás hosszú távú egészségkárosító következményei alól. A molekulák világában mindhárom megoldás alkalmazható. A testtömeg index analógiájára bevezetésre kerültek különböző ligandum hatékonysági mutatók, amelyek közül a legegyszerűbb [9] a kötődési szabadentalpia változás (ΔG) egy nem-hidrogén atomra (Nheavy) eső mértékét mutatja ($LE = \Delta G/Nheavy$). Az optimalizálás során célunk az LE javítása, de legalább szinten tartása. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a molekula hatékonyságának javítása érdekében csak olyan változtatásokat hajtunk végre, aminek következtében a vegyület molekulatömege a hatékonysággal arányosan nő. Hasonlóan definiálható a lipofil hatékonyság is, ahol a mutatót (LLE, [7]) a hatékonyság és a logP különbségeként kapjuk ($LLE = \log K_i - \log P$). Újszerű megközelítést jelent az általunk bevezetett LELP érték [4] ($LELP = \log P / LE$), amely a két hatékonysági mutatót egyesíti és lehetővé teszi a molekulatömeg és logP változások egyidejű monitorozását.

A molekuláris viszonyok között a bevitt kalóriák mérésére az izotermális titrálási kalorimetria a legalkalmasabb. Ez a mérési eljárás lehetővé teszi a kötődési entalpia és a kötődési szabadentalpia változás direkt meghatározását, míg a kötődési entrópia változást a két mért mennyiség különbsége adja. A lehetséges kémiai kiindulópontok és a célfehérje közti kölcsönhatás kvantitatív jellemzésével olyan ligandumokat választhatunk, amelyek kötődése alapvetően entalpiikus és így a további optimalizálás tulajdonságait kevésbé rontja majd. Az optimalizálás során a kötődési termodinamika vizsgálatával tájékozódhatunk a kölcsönhatások entalpiikus, illetve entrópiikus jellegéről. A termodinamikai vizsgálatok ebben az értelemben a szerkezeti információk kvantitatív kiterjesztésének foghatók fel.

A ligandum hatékonyság és a termodinamikai adatok alkalmazására láthatunk példát a következő ábrán.

Az ábrán látható két vezérmolekula közül VM1 hatékonysága meghaladja VM2 hatékonyságát. Ugyanakkor a két vezérmolekula ligandum hatékonysága közel azonos, míg a LELP értékkel jellemzett lipofil ligandum



Találat

$IC_{50}=6.6 \mu M$

VM1

$IC_{50}=58 nM$

LE=0.23

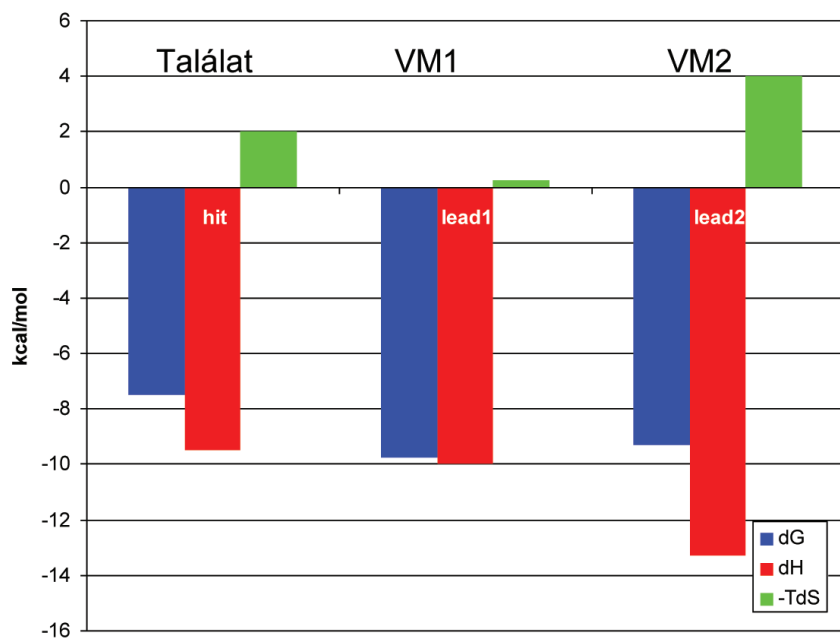
LLEP=19.41

VM2

$IC_{50}=132 nM$

LE=0.26

LLEP=14.56



Ligandum hatékonyság és termodinamikai jellemzés szerepe a vezérmolekula választásban

hatékonyságuk jelentősen különbözik, VM2 lipofil hatékonysága jelentősen meghaladja VM1 értékét. A termodinamikai vizsgálatok alapján azonban VM2 kötődési entalpiája lényegesen kedvezőbb VM1 értékénél. Ha a teljes találattól a vezérmolekuláig tartó folyamatot nézzük, akkor VM1-hez entrópiikus, míg VM2-höz entalpiikus optimálással jutottunk. Ennek megfelelően VM2 fizikai-kémiai paraméterei VM1 értékeinél lényegesen kedvezőbben alakulnak. Összefoglalva, bár pusztán hatékonyság alapján VM1 a kedvezőbb, vezérmolekulaként mégis érdekesebb a jobb termodinamikai profillal és fizikai kémiai paraméterekkel rendelkező VM2 vegyületet választani.

Váltás kell

Végezetül meg kell emlékeznünk az életmód-váltás szükségességéről. A hatékony, de gyenge minőségű vegyületek leginkább az olyan kutatási programok termékei, ahol a

	MW	logP
Találat	355.4	3.63
VM1	417.54	4.53
VM2	371.4	1.37

célpont szerkezeti, biológiai és farmakológiai jellegzetességeit nem sikerült maradéktalanul felderíteni. A szűklátókörű, a gyógyszerkutatást szakaszolt eljárásnak tekintő gondolkodásmód, a realitásokat nem kímélő időkénszer a gyógyszerkémiai optimálást gyorsan a hatékonyság optimalálásának bővítő körébe kényszeríti. Mivel a fizikai-kémiai sajátságok romlása termodinamikai okok miatt elkerülhetetlennek látszik, különösen fontos, hogy a gyógyszerkémikusok a kölcsönhatások tudatos tervezésével, a ligandum hatékonysági és termodinamikai adatok monitorozásával és sablonoktól mentes, változatos kémiai megoldások alkalmazásával álljanak a gyógyszerkutatási progra-

mok szolgálatába. Ebben az esetben talán elképzelhető, hogy a molekulák elhízása megállítható és a kismolekulás gyógyszerkutatás gyógyszerkémiai értelemben vett hatékonysága is javítható lesz.

Keserű György Miklós

A szerző köszönettel tartozik Ferenczy Györgynek (Sanofi-Aventis Chinoi), Makara Gergelynek (AMRI Hungary) és Mike Hann-nak (GlaxoSmithkline) a molekuláris elhízás koncepciójának és termodinamikai hátterének kidolgozásában nyújtott segítségükért.



Hivatkozott irodalom

- Oprea, T.I. et al. (2001) *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 41, 1308.
- Hann, M.M., Leach, A.R., Harper, G. (2001) *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 41, 856-864. Leeson, P.D. & Springthorpe, B. (2007) *Nature Rev. Drug Disc.* 6, 881.
- Teague, S.J. et al. (1999) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38, 3743.
- Keserű, G.M. & Makara, G.M (2009) *Nature Rev. Drug Disc.* 8, 203.
- M. P. Gleeson, (2008) *J. Med. Chem.* 51, 817.
- J. D. Hughes, J. Blagg, D. A. Price, S. Bailey, G. A. DeCrescenzo, R. V. Devraj, E. Ellsworth, Y. M. Fobian, M. E. Gibbs, R.W. Gilles, N.I. Greene, E. Huang, T. Krieger-Burke, J. Loesel, T. Wager, L. Whiteley, Y. Zhang (2008) *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, 4872.
- Leeson, P.D. & Springthorpe, B. (2007) *The influence of drug-like concepts on decision-making in medicinal chemistry.* *Nature Rev. Drug Disc.* 6, 881.
- G. G. Ferenczy, G. M. Keserű (2010) *Drug Discovery Today* 15, 919
- Hopkins AL, Groom CR, Alex A (2004) *Ligand efficiency: a useful metric for lead selection.* *Drug Discovery Today* 9, 430.
- Sarver RW, Peevers J, Cody WL, Ciske FL, Dyer J, Emerson SD, Hagadorn JC, Holsworth DD, Jalaie M, Kaufman M, Mastronardi M, McConnell P, Powell NA, Quin J 3rd, Van Huis CA, Zhang E, Mochalkin I. (2007) *Anal Biochem.* 360, 30.

A szimulációkra úgy tekintünk, mint egyre jobb felbontású atomi szintű mikroszkópra

A vegyészek döntő része reakciókkal foglalkozik. Új anyagokat, pl. gyógyszereket, műanyagokat, festékeket, műtrágyákat, illatanyagokat, mesterséges ízesítőket, félvezetőket, modern képernyőbevonatokat stb. állítanak elő. Mások kémiai úton tisztaságot vizsgálnak, szennyezőket mutatnak ki, katalizátorokat fejlesztenek, vagy éppen bűnügyeket derítenek fel a kémiai reakciókra támaszkodva. Az élő szervezetek (növények, állatok, emberek) is mind kémiai reakciók milliárdjait hajtják végre nap mint nap, sejteken belül és kívül. Ezeknek a reakcióknak a hatékonyságával még a legsikeresebb vegyi gyár sem tudja felvenni a versenyt.

Egy kémiai rendszer viselkedését rengeteg különféle folyamat határozza meg és ezek jellegzetes ideje, időskálája (a folyamatok lejátszódásának időtartama), nagyságrendekkel különbözik egymástól. Tipikus karakterisztikus idők: elektronmozgások: attomásodperc (10^{-18} mp), molekulák rezgései: femtomásodperc (10^{-15} – 10^{-14} mp), konformációs mozgások: nano-, mikro- másodperc (10^{-9} – 10^{-6} mp). Hasonló észrevételt tehetünk a rendszer viselkedését meghatározó folyamatok jellegzetes méretével, méretskálájával kapcsolatban: a leggyorsabb mozgások kis térrészre koncentrálódnak, míg a lassabb, lomhább események sokkal több atomot, és ezáltal nagyobb térrészt foglalnak magukba. Például az atomi rezgések pikométer (10^{-12} m) nagyságrendű tartományt járnak be, míg konformációs változások, vagy katalizátor felszínén lezajló változások a

nanométer (10^{-9} – 10^{-7} m) tartományba esnek. Bár a kísérleti technikák fejlődésével ma már nagyon komoly molekuláris szintű megfigyeléseket is lehet tenni (különböző lézerspektroszkópiai módszerekkel), a kémiai megfigyelések döntő része makroszkópikus megfigyelés, azaz rengeteg különböző karakterisztikus idejű és mérettartományú atomi mozgás, reaktív és nem reaktív esemény statisztikus eredője, átlaga. Ilyen tipikus makroszkópikus megfigyelés egy reakciókinetika mérés, ahol a reakciósebességet koncentrációmérések sorozatára vezetjük vissza.

Egyedi és közös mozgások

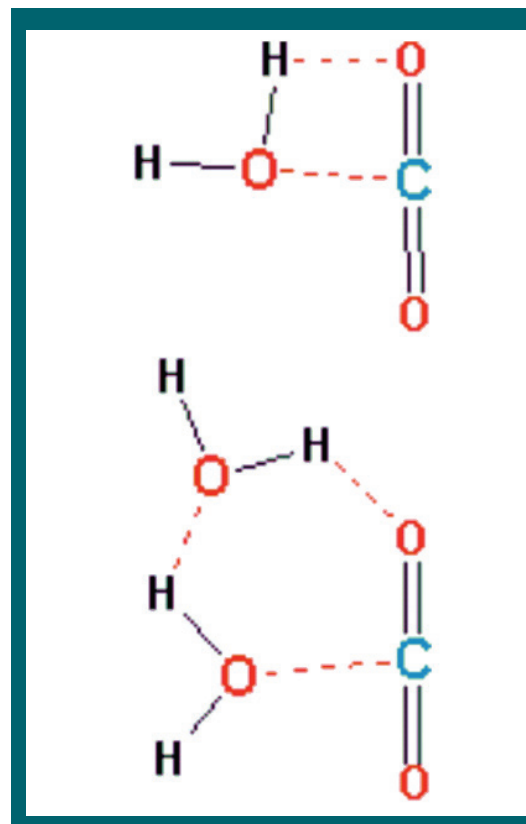
Hogy megértsük és kiaknázhassuk a kémiai reakciókat, ismernünk kell a mechanizmusukat, vagyis azt, hogy mik azok az egyedi, vagy kollektív atomi szintű mozgások, amelyek egy elemi reakciólépésre vezetnek. Egy ilyen lépés során általában két részecske (molekula, ion) ütközik, és más részecskékké alakul, ha elegendően nagy energiával rendelkezik (aktiválási energia). A kisebb energiájú ütközések nem vezetnek reakcióra. Ezekből a sikertelen próbálkozásokból nagyságrendekkel több van, mint a reaktív eseményekből. A reaktív ütközés, ha megtörténik, akkor gyorsan zajlik le (néhány száz

Egy reakció leírásakor a reagáló részecskéken kívül azok közvetlen kémiai környezetét is a modellbe építhetjük

femtomásodpercen belül, de gyakran jóval gyorsabban végbemegy), viszont ez ritkán fordul elő. De milyen ritkán is? Egyszerű Boltzmann eloszlás alapján meg is becsülhetjük a sikeres és sikertelen ütközések arányát. Például egy 15 kcal/mol aktiválási energiájú, szobahőmérsékleten lezajló reakció esetén kb. 86 milliárd sikertelen ütközésre esik egy reaktív ütközés. Ez a szám

KÉMIAI PANORÁMA

KVANTUMKÉMIAI



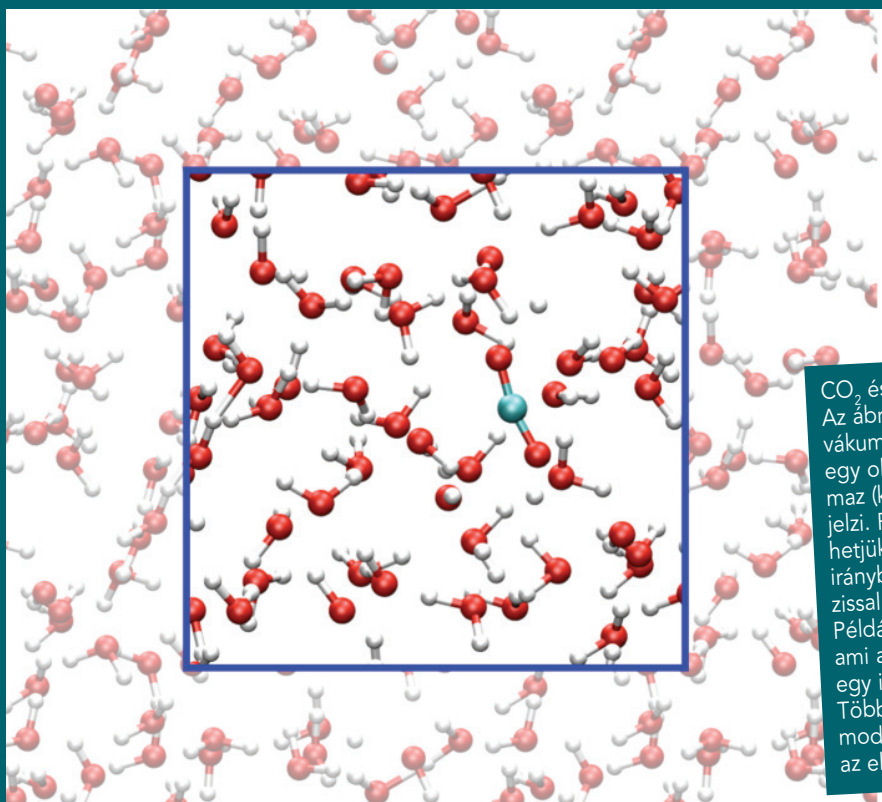
csak azokat az ütközéseket veszi figyelembe, amelyek a kiszemelt reakciólépésre vezet(het)nek. Nyilván egy olyan komplikált rendszerben, mint egy oldat, nagyon sokféle ütközés történik egyidőben, amelyek más és más kémiai változást eredményezhetnek. Igazi káosz uralkodik mikroszinten! Szerencsére a vegyészek kezében olyan eszközök vannak, amelyekkel a reakciókat a kívánt irányba tudják terelni. Ehhez a kérdéses folyamat és mellékfolyamatainak alapos felderítésére és megértésére van szükség, jól megtervezett és kivitelezett kísérletek alapján.

Kémiai kukkantás – komoly kapacitással

A számítástechnika fejlődésével ma már elméleti úton is lehetőségünk van kémiai folyamatok részleteibe bekukkantani. A kémiai reakciók modellezése, leírása atomi konfigurációk (elrendeződések) sorozatának



SZIMULÁCIÓK



CO₂ és víz reakciójának szimulálása különféle modelleken. Az ábra bal oldalán a reakciót úgy modellezzük, mintha vákumban folyna két, vagy három molekula ütközése. Középen egy olyan modell látható, ami nagyszámú vízmolekulát tartalmaz (kék kereten belül), a különböző atomtípusokat eltérő szín jelzi. Piros: O, fehér: H, kék: C. A számításokat úgy is végezhetjük, mintha ez a modell az eredeti doboz körül minden irányban végtelenszer megismétlődne. A reakciót a folyadékfázissal együtt szimulálva sokkal realisztikusabb képet kapunk. Például így lehet a protonvándorlást alaposan tanulmányozni, ami a CO₂ oldódás elengedhetetlen lépése. A jobb oldali kép egy igazi, pH függő CO₂ oldódási-képződési situációt ábrázol. Többek között az így lezajló folyamatokat szeretnénk modelljeink segítségével megérteni. Sajnos ott még nem tart az elméleti kémia, hogy ilyen léptékben szimuláljunk.

előállítását és elemzését jelenti, ami komoly számítási kapacitásokat igényel. Nyilvánvalóan minél valóságosabb leírásra törekszünk, modelljeinkbe annál több olyan információt kell beépíteni, amely a vizsgált rendszer specifikus fizikai-kémiai sajátosságait kifejezi. Így egy reakció leírásakor a reagáló atomokon, molekulákon kívül azok közvetlen kémiai környezetét (szolvátburok, katalizátorfelszín, hordozóanyag, stb.) is a modellbe építhetjük, vagy ezeken túllépve egy nagyobb tömbfázist is a reakciócentrum köré építhetünk, ami a koncentrációviszonyokat realisan tükrözi.

A reakciók pontos szimulációjakor döntő szerep jut az atomok között ható erők leírásának. Pontosnak kell ismernünk mind a kötésben lévő, mind pedig az egymással kötésben nem lévő atomok közti kölcsönhatásokat, hogy az ütközésekkel, a kötések felszakadásával és kialakulásával elszámolhassunk. Az elméleti kémikus nem elégszik meg a más esetekben kitűnően működő ún. klasszikus erőterek használatával, mert ezek a reakciókkal nem tudnak elszámolni. Ehelyett a kvantumkémia egyenleteihez fordul és ezeket építi be a szimulációkba. A kvantumké-

mia segítségével elektronszerkezeti információkhoz juthatunk, ezen keresztül pedig az atomokra ható pillanatnyi erőkhöz, amelyek alapján a mozgásuk modellezhető. A kvantumkémiai számításoknak azonban igen nagy a számítási igényük: a pontos információk értelemszerűen többre kerülnek (kvantumkémiai kapcsolatban ld. Frusztráltan könnyebb, és Modell és valóság c. írásainkat a Kémiai Panoráma 1. és 5. számában).

Imitált hőmérséklet

Az atomok és molekulák statisztikus viselkedését úgy vesszük figyelembe, hogy a hőmérsékletet is számításba vesszük: az atomok folyamatosan mozognak. Egy molekulán belül a kötések mentén az atomok rezgőmozgást végeznek, míg a molekulák egymással kölcsönhatva, ütközve egymáshoz képest elmozdulnak Newton törvényei szerint. Eközben az ütközések miatt a molekulán belüli rezgőmozgások is a belső és külső erők

Boltzmann eloszlás: adott hőmérsékleten a nagyobb energiájú állapotok valószínűsége exponenciálisan kisebb.

klasszikus erőter: az atomok közti kölcsönhatást mérések, kísérleti értékek alapján néhány egyszerű képlettel és paraméterrel jellemzi. A klasszikus erőterek jól jellemeznek átlagos helyzeteket, de kémiai reakciók pontos leírására nem alkalmasak.

szabadsági fokok: az atomok általános koordinátái, ezek együttesen egyértelműen meghatározzák a rendszer pillanatnyi állapotát.

eredőjének megfelelően módosulnak. Tehát bonyolult kölcsönhatások eredője az egyes atomok elmozdulása és sebességének pillanatnyi változása. A szimulációkat napjaink kifinomult technikai lehetőségeinek és a sok évtizedes módszerfejlesztéseknek köszönhetően úgy lehet elvégezni, mintha egy megadott hőmérsékletű termosztát (hőtartó) venné körül a szimulációs modellünket, sikeresen imitálva így egy adott hőmérsékleten elvégzett kísérletet.

A kvantumkémiái szimulációk során legtöbbször nincs lehetőségünk arra, hogy addig szimuláljunk, amíg a sok milliárdszor milliárdnyi ütközés között egy-egy reaktív eseményt is megfigyelhetünk. Ezt két lényeges okkal magyarázhatjuk: ha csak 1 μ s időtartamot szeretnénk szimulálni, akkor is egy ilyen számítást évszázadokig kellene futtatni a mai számítógépeken, ami nyilván képtelenség; másrészt a kapott néhány reaktív ütközés is kevés lenne statisztikailag egy alapos elemzéshez. Egy reakcióelegyben Avogadro szám nagyságrendben jelenlévő molekulák ugyanis elképzelhetetlenül sokféleképpen mozoghatnak egymáshoz képest és ezért nem lesz két teljesen egyforma reaktív esemény. Tehát a szimulációt végző elméleti kémikus előtt álló kihívás, hogy hogyan tud úgy megtervezni és kivitelezni egy szimulációt, hogy az, alkalmas számítási időn belül (1-2 nap), a vizsgált reakció mechanizmusáról képet adjon.

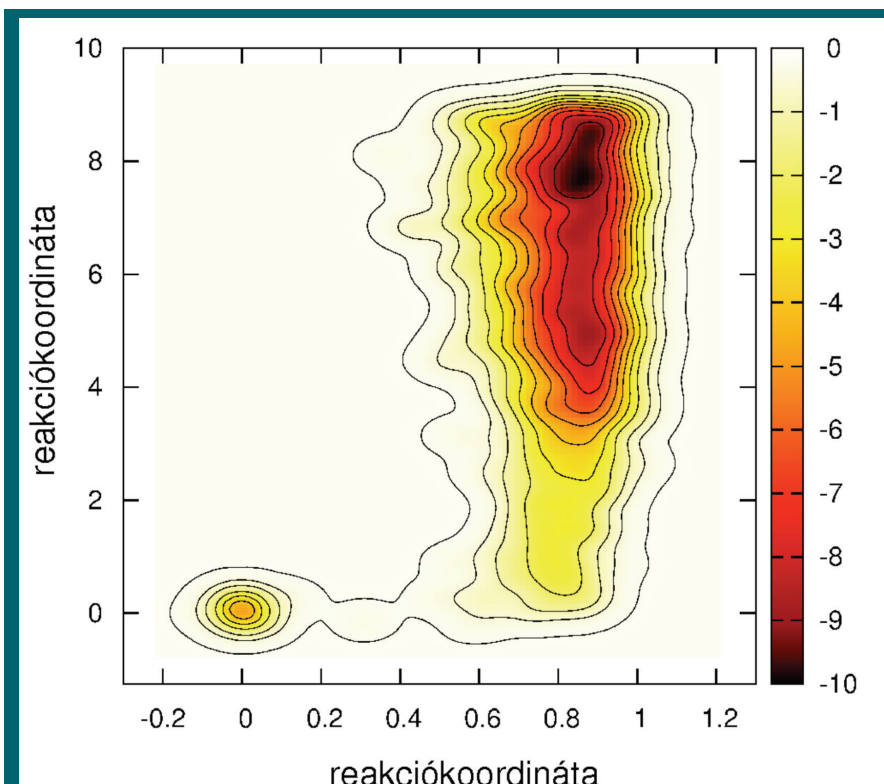
Segítő koordináták

Egy lehetséges megoldás az, hogy a reakciómechanizmust reakciókoordináták bevezetésével tárgyaljuk. A reakciókoordináták azok a lényeges változók (kötéshosszak, kötésszögek, atomtávolságok, koordinációs számok, stb.) amelyek lényegesen különböző értékeket vesznek fel a vizsgált reakció fontosabb fázisaiban, nevezetesen a kiindulási állapotban, az átmeneti állapotban és a termékállapotban. Röviden: a reakciókoordináták diszkriminálnak az egyes állapotok között. A legtöbb esetben 1-3 ilyen koordináta tökéletesen leírja a kérdéses elemi lépést. A számításokat úgy végezzük, hogy a reakciókoordinátákat bizonyos értékeknél rögzítjük, míg a többi koordináta (szabadsági fok) szabadon változhat és így futtatjuk a szimulációkat. A

reakció tehát nem spontán fog lejátszódni a szimuláció során, hanem a reakciókoordináták változtatásával a rendszert végigvezetjük a reakció mentén is. Így ezek a szimulációk lehetőséget adnak arra, hogy a sok nagyságrendes eltérést áthidaljuk, ami a reakció valódi lejátszódásának makroszkópiusan mérhető ideje és a szimulációkkal reálisan elérhető időtartam között húzódik. A számítások végén a legfontosabb információ, hogy az egyes reakciókoordináta értékek körül milyen valószínűséggel található a rendszer, illetve, hogy milyen a reakció ún. szabadenergia felszíne a reakciókoordináták terében. Erről a felszínről aztán leolvasható a reakció aktiválási gátja és a reakció termokémiája is. Természetesen a számítások pon-

tossága attól függ, mennyi ideig figyeljük a reakciókoordináták egyes értékeinél a többi szabadsági fok (koordináta) fluktuációit és mekkora a modell, ami a reagáló részecskéket és környezetét tartalmazza. Minél alapsabban, tehát hosszabban szimulálunk, minél több atomot tartalmazó modellrendszeren, annál pontosabbak a kapott energiaértékek.

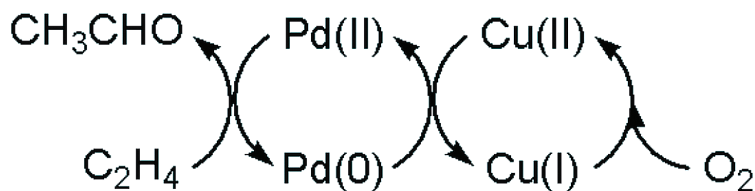
A következő példa egy ilyen szimulációt mutat be, amelyben egy iparilag fontos katalitikus reakció egyik lépését vizsgáltuk. A Wacker reakcióban vizes közegben etilén oxidálódik a levegő oxigénjével PdCl₂ katalizátor jelenlétében. A reakció során a Pd(II)-ion redukálódik, majd a ko-katalizátor CuCl₂ azt visszaoxidálja, és az így képződő CuCl-ot



A vizes oldatban lévő HCO₃⁻ ion CO₂-vé átalakulását (HCO₃⁻ + H₃O⁺ → CO₂ + 2H₂O) jellemző, számítógépes szimulációból nyert szabadenergia felszín. A vízszintes tengelyen lévő koordináta 0 értéke a CO₂ képződést jelzi, míg a függőleges tengely a H₃O⁺ ion és a HCO₃⁻ szénatomjának Å-ben mért távolságát ábrázolja. A folyamat aktiválási gátja mintegy 10 kcal/mol, azaz a kiindulási szabadenergia gödörből (mélybordó tartomány) egy 10 kcal/mol gáton (fehér tartomány) kell a rendszernek keresztülmásznia. Ehhez először egy hidrónium ionnak kell közel jutnia a bikarbonát ionhoz, majd a protonálás megtörténte után vízmolekulák távozásával CO₂ képződik.



légköri oxigénnel regeneráljuk. A következő 3 reakcióegyenlet foglalja össze ezt az egyébként sok elemi lépésből álló folyamatot:



A vizsgált lépésben a jelenlévő Pd(II) komplex már ligandumként magához kötötte az etilén molekulát. A kísérletek szerint egy vízmolekula támadja meg az így kötött olefin egyik szénatomját. A megfejtendő probléma az volt, hogy hogyan történik ez a lépés: egy szomszédos ligandum vízmolekula támad belülről, vagy a vizes közeg egyik H₂O molekulája támadja meg az etilént kívülről. Sőt, további elképzelések is voltak, amelyekkel kapcsolatban a kísérletek sem bizonyítékot, sem cáfolatot nem tudtak szolgáltatni: például az, hogy a ligandum vízmolekula támadás előtt ledobja az egyik protonját és hidroxil-ionként reagál. A számítási modelleket legtöbbször az adott elképzelésnek megfelelően építették fel és ezekből határozták meg a reakciógátat. Feltételezve, hogy a legkisebb aktiválási energiájú folyamat megy végbe, annak alapján döntötték el a mechanizmust, hogy melyik modell adta a legalacsonyabb gátat. Ezekben a modellekben vagy csak a Pd-komplex szerepelt, vagy esetleg egy extra támadó vízmolekula, viszont az oldószeres közeget csak nagyon átteteles módon, mint egy polarizálható felhőt vették figyelembe (implicit oldószer modellnek hívják ezt a fajta eljárást).

A mi munkánkban ennél pontosabb leírást kívántunk adni és a reagáló komplex mellett a modellünkbe beépítettük a vízközeget, azon a módon, amelyet egy korábbi ábrán mutatunk. A szimulációk során a reakciókoordinátákat olyan trükkösen választottuk meg, hogy bármelyik vízmolekula (ligandum és oldószer) próbálkozhatott a reakcióval, sőt, a ligandum vízmolekula előtte le is dobhatta a protonját és úgy is próbálkozhatott támadással. Tehát a modellünk az összes lehetséges elképzelést kipróbálhatta, ezért realizztiku-

sabbnak nevezhető, mit a korábbiak. A szimulációk során automatikusan azt a mechanizmust választjuk ki, amelyiknek a legala-

csenyebb az aktiválási gátja. A számítások megmutatták, hogy a vizsgált lépés egy külső víztámadással történik, és a C-O kötés kialakulása együtt jár azzal, hogy a reagáló vízmolekuláról a kötés kialakítása után spontán disszociál egy proton, amit a környező vízmolekulák vesznek fel. Szerencsére a modellünk elegendően nagy volt ahhoz, hogy ezt a spontán és nem várt folyamatot is lehetővé tette.

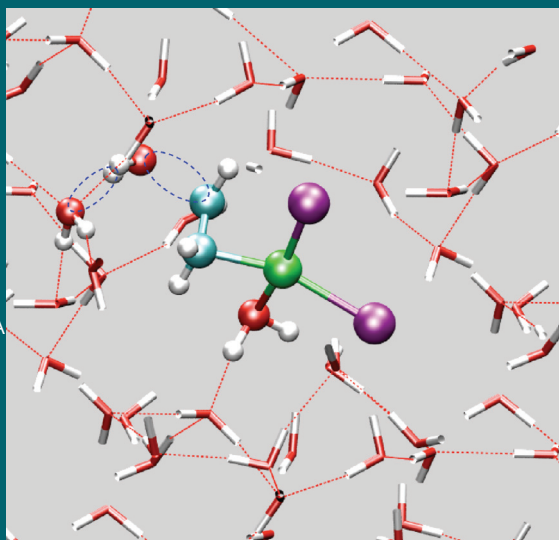
Atomi szintű mikroszkóp

Ezek a típusú szimulációk igen sok információt dolgoznak fel (nagy számú atom kölcsönhatásait számoljuk és mozgását hosszú időn keresztül követjük), majd kondenzálnak néhány számba, például egy aktiválási sza-

badenergiába, illetve reaktív trajektóriákba. Ahhoz, hogy ezeket az információkat elegendően pontosan számoljuk, nagy teljesítményű számítógépekre és jól megírt kvantumkémiai-molekuladinamikai programokra van szükség. Szerencsére ezek rendelkezésre állnak, sőt a hardver- és szoftverfejlesztéseknek köszönhetően egyre bonyolultabb rendszereket tudunk modellezni és egyre bonyolultabb kérdésekre tudunk választ kapni. A szimulációkra ezért tekinthetünk úgy is, mint egy egyre jobb felbontású atomi szintű mikroszkópra, ami a kémiai folyamatokat számokra képezi le és kiválasztja az elképzelhetetlenül sokféle összetett, kollektív mozgás közül a minket érdeklő olyan atomi mozgásokat, amelyekből a reakció mechanizmusa épül fel. A szimulációs mikroszkópunk által kapott információk egy része kísérletileg mérhető, így ezek a mikroszkóp „élességét”, jóságát hivatottak ellenőrizni. A szimulációból összeálló kép nagy része azonban olyan információ, ami kísérletileg nem érhető el: pontosan ez a nagyszerűsége ezeknek az elméleti eszközöknek, hogy a mikroszkópikus mélységű kép molekuláris szintű, más eszközökkel direkt módon nem elérhető magyarázatot ad a vizsgált kémiai jelenségekre.

Stirling András

A Pd(II)-ionhoz kötött etilén molekulát egy vízmolekula támadja. A támadás végén kialakul egy O-C kötés és a kötött vízmolekula átad egy protonot a vele hidrogénhidrokötésben lévő szomszédos vízmolekulának. Így egy negatív töltésű Pd-alkohol komplex alakul ki. A reakciók helyét kék ellipszis jelzi. A reakcióban résztvevő atomokat gömbökkel ábrázoltuk, zöld: Pd, lila: Cl, piros: O, fehér: H, kék: C. Az áttekinthetőség kedvéért a vízmolekulák nagy része pálcikákkal van megjelenítve. Az oldószer molekulák közötti hidrogénkötéseket megjelöltük. A H-kötések fluktuációjának (folytonos képződésének és felszakadásának) nagy szerepe van a protonátadás mechanizmusában.



A plazma az anyag olyan állapota, amelyben az anyag semleges részecskéi (atomok, molekulák), valamint ionok, gyökök és elektronok egyszerre, egymással kölcsönhatásban vannak jelen. Lapunk előző számában a plazmatechnológiában rejlő elvi lehetőségekről olvashattak a hulladékkezelés területén. A következőkben néhány kiemelt megvalósulást mutatunk be.

Égetőműi pernye kezelése

A hulladékégetőkben, erőművekben, és minden hasonló rendszerben, ahol „égés” történik, keletkezik valamilyen mennyiségben füstgáz, pernye, hamu és adott esetben salak is. Az ilyen égetési maradékok kémiai összetétele az eredettől és a tüzelőberendezés üzemmódjától függően különböző lehet, de lényegesen különbözik pl. az ugyanabból a berendezésből származó salak és pernye összetétele is. Míg a salak komponensei vízben oldhatatlan szilikátos kötésben vannak, addig a pernye sokkal szélsőségesebb tulajdonságú.

A szennyező anyagok ugyanis elsősorban a szálló pernyében dúsulnak fel, mert

HOGYAN lesz

a magas hőmérsékleten gőz halmazállapotba került szennyezők a füstgázok lehűlése során a szilárd részecskék felületére kondenzálódnak, másrészt a pernyeszemcsék felületén katalitikus folyamatok is végbemennek, amelyek során nagy molekulatömegű, az emberi egészségre különösen ártalmas szerves vegyületek, policiklusos aromás szénhidrogének (PAH), poliklórozott bifenilek (PCB),

„Az ártalmatlanítási hatásfok meghaladta a 99%-ot.”

poliklórozott dibenzo-dioxinok (PCDD) és -furánok (PCDF) jöhetnek létre. A PCDD-k és a PCDF-k hasonló szerkezetű, klórozott aromás dibenzoéter származékok, amelyek összesen 210 egyedi vegyületből (kongenerből) állnak, ezeket összefoglalóan dioxinoknak nevezzük (1. ábra).

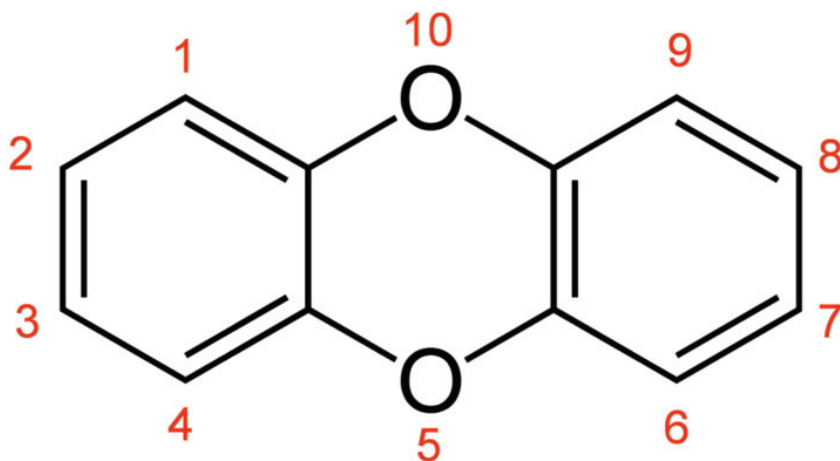
Európa első, hulladékégetőbe integrált plazmás pernyekezelő üzemét Franciaországban az Europlasma cég

indította meg 1997-ben. Az integrált rendszer nagy előnye, hogy a pernye átmeneti tárolás nélkül, közvetlenül feldolgozható, és a plazmás rendszer véggázainak sem kell külön gázkezelőt építeni, mivel az égetőmű gázkezelő rendszere, amely a nagy gázfeleslegben történő égetés miatt eleve óriási kapacitású, a plazmás rendszer jóval kisebb mennyiségű gázait probléma nélkül fogadni képes.

A 120 ezer tonna kapacitású (kommunális) Cenon hulladékégetőben évente képződő 3600 tonna pernyéből az 500 kW-os egyenáramú plazmaégető segítségével 2400 tonna üvegesített salakot állítanak elő, folyamatos 24 órás üzemben (2. ábra). A beruházás sikerét bizonyítja, hogy 2002-ben a párizsi St. Ouen 690 ezer tonnás hulladékégetőjére is ilyen pernyekezelő rendszert terveztek.

Természetesen figyelembe kell venni azt a tény is, hogy a számos atomerőművel rendelkező Franciaországban az eljárás magas elektromos áram igénye nem jelent olyan problémát, mint pl. Magyarországon. Franciaországban egyébként 1992 óta az évente keletkező 400 kt égetőműi pernyét a végleges hulladékártó központokban is csak a fémtartalom kioldódását csökkentő előkezelés után szabad lerakni.

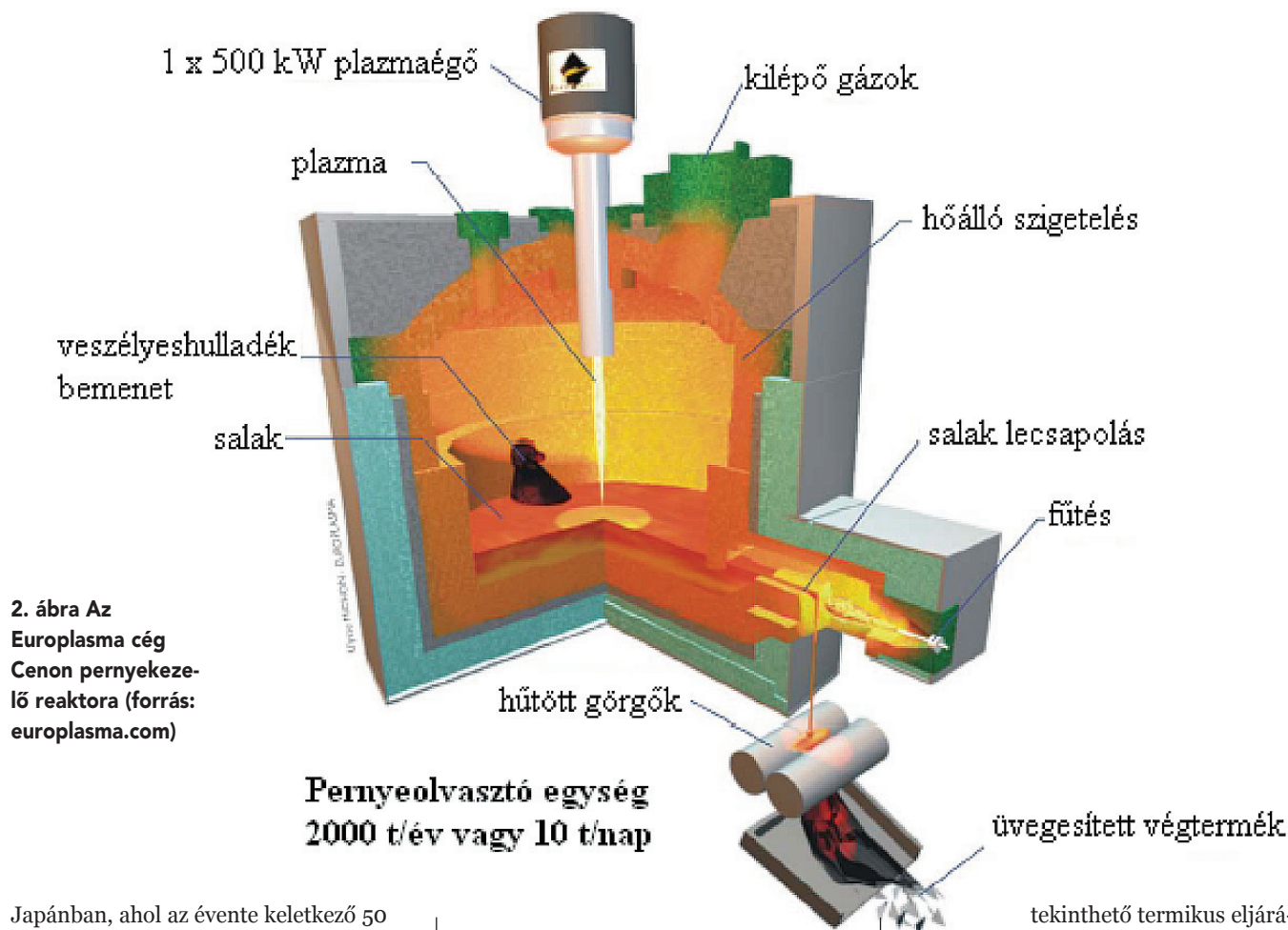
Az eljárás költsége ugyan 15%-kal magasabb, mint a deponálás esetében, de az üvegesített végtermék további hasznosításával a költségek csökkenthetőek. A francia Europlasma cég pernyekezelő rendszereit Japán is megvásárolta, 2002. és 2003. között Kakogawa, Shimonoseki, Imizu és Maizuru városában létesültek kommunális hulladékégetőkhöz kapcsolódó pernyekezelő rendszerek. A japán és a francia üzemek között lényeges különbség, hogy míg a francia Cenon égető salakját és hamuját lerakják, addig a japán Shimonoseki égetőben azt a pernyével együtt üvegesítik. Ez jóval nagyobb üvegesítési kapacitást igényel, de a kisebb területű és nagyobb népsűrűségű



1. ábra A poliklórozott dibenzo-dioxinok (PCDD) általános szerkezeti képlete. Az 1-4 és 6-9 szénatomokon klór helyettesítések bármilyen kombinációban előfordulhatnak. (Forrás: wikipedia.org)



a szennyvízből üveg?



2. ábra Az Europlasma cég Cenon pernyekezelő reaktora (forrás: europlasma.com)

**Pernyeolvasztó egység
2000 t/év vagy 10 t/nap**

Japánban, ahol az évente keletkező 50 millió tonna kommunális hulladék 80%-át elégetik, már a salak lerakásához sincsen elegendő terület. Az inert üvegesített terméket aprítás után útépitéséknél az aszfalthoz keverve felhasználhatják, ezért Japánban a következő 5 év folyamán akár 200 hasonló pernyekezelő üzem is létesülhet.

Az Europlasma nem-áthúzott íves rendszerein kívül még számos más pernyekezelő működik Japánban, pl. a JFE Engineering és a Kawasaki Steel áthúzott íves berendezései, amelyek réz elektródokkal és plazmagázként levegőt felhasználva üzemelnek, vagy a Tetronics által 2000-ben létrehozott grafit elektródos pernyekezelő.

Nem biológiai eredetű szerves hulladékok

Az ipari termelés által előállított, úgynevezett antropogén eredetű szerves anyagok gyakran okoznak gondot a hulladékkezelésben, mert rengeteg fajtájuk van, számuk milliós nagyságrendű és jelentős részük ellenáll a biológiai lebontásnak. Ilyen szintetikus szerves anyagokból a mindennapi életben is több ezret használunk (gyógyszer, növényvédő, rovarirtó, festék, műanyag, tisztítószer), de szerencsére ezek többsége nem túlságosan magas hőmérsékleten elégetve lebontható. A legnagyobb problémát azok az anyagok jelentik, amelyek a hagyományosnak

tekinthető termikus eljárásokkal nem, vagy csak nehezen ártalmatlaníthatóak, ráadásul már kis mennyiségben is rendkívül veszélyesek, mint pl. a poliklórozott bifenilek (PCB vegyületek), ezért a plazmatechnikai ártalmatlanítás lehetőségeit elsősorban ezeken keresztül ismertetjük.

A poliklórozott bifenilek (PCB) és poliklórozott terfenilek (PCT) nem éghető, elektromosan szigetelő, magas forráspontú és magas hőmérsékleten is kémiaiilag stabilis vegyületek. A PCB megnevezés kb. 200 vegyületet takar, összegképletük $C_{12}H_{10-n}Cl_n$. Kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően széles körben használták transzformátorok és kondenzátorok hűtőfolyadékaként, hőcserélőkben, a

műanyag és gumiiparban és még számos területen. Stabilitásuk miatt azonban a környezetben évtizedekig változatlan formában megmaradnak és a táplálékláncban akumulálódva toxikus és rákkeltő hatást fejtenek ki. A PCB-k jól oldódnak zsírokban és a zsírszövetekben feldúsulnak. Miután 1968-ban Japánban több ember szenvedett mérgezést PCB tartalmú étolaj miatt, a japán kormány már 1972-ben betiltotta a PCB-k előállítását, nemzetközi szinten pedig a perzisztens szennyező anyagok (POPs) használatát tiltó Stockholmi Konvenció (2004) biztosítja a világméretű PCB mentesítést.

Az Országos Hulladékgazdálkodási Terv (2003-2008) adatai szerint Magyarországon kb. 13000 db PCB-tartalmú berendezés van használatban, ezek összesen 550 tonna PCB tartalmú anyagot tartalmazhatnak. A berendezések üzemeltetőinek 2010. december 31-ig kellene a PCB-mentesítést és ártalmatlanítást elvégezniük „a poliklórozott bifenilek és a poliklórozott terfenilek és az azokat tartalmazó berendezések kezelésének részletes szabályairól” szóló környezetvédelmi rendeletben foglaltaknak megfelelően. A rendelet az ártalmatlanítási eljárások közül csak

az égetést nevezi meg, de az égetéssel megegyező hatékonyságú és a legjobb elérhető technológia (BAT) kritériumainak megfelelő technológiák használatát sem zárja ki. Sajnálatos tény, hogy Magyarországon a rendelet megjelenése óta sem létesült plazmatechnológiát alkalmazó üzem, holott a PCB tartalmú hulladékok ártalmatlanítása plazmatechnológia segítségével is elvégezhető. Japánban a Nippon Steel végzett ilyen irányú vizsgálatokat, céljuk egy megfelelő módszer kiválasztása volt a kémiai úton nem kezelhető 17698 tonna iszap, 679 tonna nyomásérzékeny másolópapír, 215 tonna hulladék rongy és számos más anyag megsemmisítésére. Az ártalmatlanítást 1 tonna/nap kapacitású kísérleti üzemben, két nem-áthúzott íves plazma-éggővel 1400 °C-ra melegített reaktorban végezték el, amelybe a hulladékot 20 literes acélhordókban, előzetes aprítás nélkül helyezték be. A magas hőmérséklet hatására a PCB-k széndioxidra és vízre bomlottak le, de a gázkezelő rendszert ebben az esetben sem lehetett elhagyni, hűtés, mosás, porleválasztás, katalitikus konverter és aktív szenes szűrés után léphettek

csak ki a gázok a környezetbe. Az ártalmatlanítási hatások igen jó volt, a mérések szerint elérte a 99,9999 %-ot, a dioxin kibocsátás pedig meg sem közelítette a határértékeket.

Az Orosz Köztársaság területén nemzetközi együttműködés keretében vizsgálták a plazmatechnikai PCB ártalmatlanítás lehetőségét. A demonstráció során 12000 db kondenzátort dolgoztak fel, amelyek kb. 200 tonna PCB tartalmú olajat tartalmaztak. Mivel a szerkezeti felépítéséből adódóan az olaj nem távolítható el hatékonyan, a kondenzátorok teljes egészének feldolgozását tűzték ki célul, így a 40 tömeg% PCB mellett 30%-nyi papír/műanyag, valamint fémek és egyéb anyagok jelenlétével is számolni kellett.

Az ártalmatlanításhoz az ún. PACT-8 (Plasma Arc Centrifugal Treatment, a Retech Inc. szabadalma) berendezést használták fel. Sajátossága, hogy a hulladék egy 10-40/perc fordulatszámú üstbe kerül, ahol a több ezer fok hőmérsékletű plazma teljes tömegében egyenletesen olvasztja meg a bevitt anyagot. Az olvadék a centrifugális erő hatására az üst oldalfala mellett halmozódik fel, a forgást lelassítva pedig az üst középpontjában lévő nyíláson át leereszthető (3. ábra).

Az ártalmatlanítási hatások itt is igen magas volt, elérte a 99,9999%-ot, a kiol-

3. ábra: A Retech cég PACT reaktora (forrás: retechsystemsllc.com)





dódási és emissziós értékek pedig nem haladták meg az Európai Unió és az Egyesült Államok előírásait. A feldolgozás sebessége 350-500 kg/óra volt.

Klórtartalmú szerves vegyületek ártalmatlanítása a hagyományos égetőkben mindig problémás a tüztéri korrózió és a dioxin/furán vegyületek képződése miatt, ezért érdekes lehet a Vanguard Research Institute kísérlete, ahol hexaklór-benzolal szennyezett anyagok plazmatechnikás ártalmatlanítását végezték el kitűnő eredményekkel. A Plasma Energy Applied Technology (PEAT) által kifejlesztett PEPS (Plasma Energy Pyrolysis System) rendszerből a Vanguard intézet egy telepített és egy mobil, 3-5 tonna/nap kapacitású berendezéssel rendelkezik. A nem-áthúzott íves plazmaégő redukív közegben szintézisgázt állít elő a hulladékból, amely hűtés és tisztítás után felhasználható. A hexaklór-benzol esetében mért ártalmatlanítási határfok meghaladta a 99,999%-ot, a dioxin/furán emisszió pedig 1-2 nagyságrenddel a határérték alatt volt. Mivel a NO_x, SO₂ és a kioldódási értékek is megfelelőnek bizonyultak, már csak a gazdaságossági szempontok befolyásolhatják a technika elterjedését.

Szennyvíziszap

A szennyvíztisztítás során másodlagos anyagként keletkező szennyvíziszap kezelése (pasztörözés, termikus v. kémiai kondicionálás, mosatás, aerob v. anaerob iszapstabilizálás stb.) nem jelent technológiai problémát. A kezelések célja az iszap víztartalmának csökkentése, a szerves anyag stabilizálása, a patogén baktériumok számának csökkentése, hogy ezáltal az iszap valamilyen jellegű hasznosításra vagy elhelyezésre alkalmas legyen. Bizonyos esetekben – főleg ipari szennyvizek esetében – veszélyes anyagok gátolhatják az iszaphasznosítást, ilyenkor lehet létjogosultságuk az alternatív technológiáknak.

Ebben a témakörben a New York-i New Jersey kikötő kotrásakor kitermelt üledék plazmatechnológián alapuló üvegesítési

eljárását mutatjuk be, ami nem szennyvízkezelés során keletkező iszap, de ahhoz több tekintetben is hasonló. A módszert a Westinghouse Plasma Center fejlesztette ki.

A kikötő zavartalan működésének biztosítása érdekében rendszeres kotrásra van szükség. Az így kiemelt üledéket korábban a partoktól távolabb, az óceánba szórták vissza, de később a civil szervezetek heves tiltakozásba kezdtek az öböl kotrása ellen. A javarészt homokból és iszaptól álló üledék ugyanis gazdag mind szerves mérgező anyagokban, mind pedig szerves toxikus komponensekben, amelyek főként a Hudson, Hackensack, Passaic folyókból és szennyvízcsatornákból kerülnek az öbölbe. A legnagyobb problémát az jelenti, hogy a Passaic folyó mellé települt Diamond Alkali cég a vietnámi háború idején itt gyártotta a hírhedt Agent Orange lombtalanító vegyszert.

Az Agent Orange 2,4-D (2,4-diklórfenoxi-ecetsav) butil-észter és 2,4,5-T (2,4,5-triklórfenoxi-ecetsav) keveréke, de nagy mennyiségben tartalmazott melléktermékként képződött dioxinokat is. 1962 és 1971 között az USA légierője kb. 44 millió litert szórt ilyen anyagokból Vietnámmra, ennek egészségügyi következményei ma már közismertek, a New York-New Jersey öböl üledéke pedig a mai napig olyan mennyiségben tartalmaz dioxinokat, ami az emberi egészségre is veszélyt jelenthet.

A környezetvédők véleménye szerint az öböl mélyítése a nagyobb hajók fogadása miatt nem indokolja azt a kockázatvállalást, amely a leülepedett szennyezők megbolygatásával jár, mivel a kotrás közben elkerülhetetlenül a vízbe kerül az eddig nyugvó szennyezés. Az ügy tehát a figyelem középpontjába került, ezért legalább a kitermelt üledék végső elhelyezésére megnyugtató megoldást kellett találni.

A 2,5 éves fejlesztő munka első lépéseként először az üledék összetételét kellett meghatározni, amelyről kiderült, hogy dioxinok (6,5 ppb), közel 30 féle PAH-vegyület, klórozott szénhidrogének, oldószerek, kőolaj és patogén baktériumok

mellett még tíz nehézfém is határérték feletti koncentrációban volt jelen. A 9-10%-os szervesanyag-tartalom miatt a fűtőérték 3,7-4,5 MJ/kg (összehasonlításképpen: szén ~20 MJ/kg, fűtőolaj ~40 MJ/Kg), amely az eljárás határfokát már számottevően növeli.

Az üledék előkezelése során fontos lépés volt a sótartalom (NaCl) csökkentése, mivel a magas hőmérsékleten elpárolgó só korróziós problémákat okoz és lerakódik a rendszerben. A sótalánítást az üledék mosásával végezték a nagyobb anyagdarabok (>1mm, amelyek nem adagolhatóak a plazmába) kiszűrésével egyidejűleg.

Az üvegesítés során a részlegesen vízelenített üledéket a Marc11 típusú, nem-áthúzott íves égőkkel létrehozott plazmába vezetik, ahol a kb. 5000 °C hőmérséklet hatására minden szerves anyag lebomlik, az ásványi anyagok pedig megolvadnak. A magas szilikáttartalom miatt az olvadék viszkozitását csökkenteni kell, ezt mész vagy nátrium-karbonát adalékok hozzáadásával végzik. A kívánt érték 100Pa-s 1250°C-on.

Az így előállított üvegben a Brookhaven National Laboratory 121 szerves komponens jelenlétét vizsgálta, de ezekből csak ötöt tudott kimutatni. A kioldódási vizsgálatok (U.S. EPA Toxic Characteristic Leaching Procedure) eredményei is kedvezőek voltak: Az üvegből csak az ólom volt kioldható, de ennek mértéke nem haladta meg a határérték 5%-át. Az ártalmatlanítási határfok minden vegyületre meghaladta a 99%-ot. Az üzem éves kapacitása 380.000 köbméter, ami 5 független berendezéssel érhető el, készülékeként három plazmafáklyával.

Az előállított üveg felhasználhatósága a sötét szín miatt korlátozott. Kiválóan alkalmas azonban olyan termékek előállítására, amelyek jelenleg is újra felhasznált üvegből készülnek (pl. csempe, járólappal), mivel a visszagyűjtött üvegnél tisztább és egyenletesebb minőségű, nem fordulnak elő olyan jellegzetes szennyezők, mint a zárócupak vagy címke maradvány.

Mohai Ilona, Panker Ádám Erik, Szépvölgyi János

Kutatótábor után és előtt

2011 nyarán immár harmadik alkalommal várja az érdeklődő középiskolásokat szakmai táborozásra az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyagkémiai Kutató Intézete. Aki még nem ismeri az „AKI kíváncsi kémikus” kutatótábor, annak számára áttekintést nyújthat körképünk a fiatalok tavalyi kísérleteiről és eredményeiről.

Különböző anyagok ipari előállításakor, így a műanyagok gyártásakor is egyre hangsúlyosabbak a környezetvédelmi szempontok. Fontos, hogy a széleskörben használt, ezért nagy mennyiségben gyártott polimerek előállítása környezetbarát módon történjen. Egy ilyen technológiákkal foglalkozó projekt keretében olyan módszert kerestek poliizobutilén, előállítására, amely a környezetre kevésbé ártalmas. Az izobutilén kationos láncpolimerizációját vizsgálták részletesen. Ebben a reakcióban a 2-klór-2,4,4-trimetil-pentán iniciátor és titán-tetraklorid katalizátor reakciójából egy karbokation keletkezik, ami a monomerben lévő kettőskötésre addicionálódva egy egyre hosszabb láncot hoz létre. A reakció előnye a környezetvédelem szempontjából, hogy mel-

léktermékek nem keletkeznek. Az így képződött kizárólag apoláros molekulát azután szintén környezetbarát módszerrel nagy reakciókészségű karboxil végcsoporttal látták el azért, hogy a módosíthatósága révén a poliizobutilén további felhasználási lehetőségeit biztosítsák. Az átalakítás főbb lépései: allil-trimetil-szilán hatására allil-végcsoportokat hoztak létre a poliizobutilén molekulákon, az allil funkciós csoportokat azután ozonolízissel karboxil-csoportokká alakították át. Az egyes reakciólépések között mintát vettek, és NMR spektrumok felvételével követték a folyamatokat.

Műanyag hulladékok újrahasznosításával és biológiailag lebomló műanyagok alkalmazásával megállítható lenne a Földünket lassan beborító szeméthegek növekedése.

Műanyagból készült gyógyászati célú implantátumokra egyre nagyobb az igény. Ilyen célra csak biokompatibilis polimereket használhatnak, melyeket, ha az emberi testbe ültetik, a szervezet nem vet ki. A feladat egy biokompatibilis poliizobutilén-származék, blokk-kopolimer előállítása volt. A blokk-kopolimerekben a különböző homopolimer láncok kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. Ebben a projektben először az előző bekezdésben leírthoz hasonlóan karbokationos polimerizációval szintetizáltak poliizobutilént, azzal a különbséggel, hogy az itt használt iniciátor bifunkciós volt, ezért a polimerlánc kétoldalt növekedett. Mivel előállították a poliizobutilént, parametilsztirolt adtak az elegyhez, aminek eredményeképpen a korábbi polimer láncok végeire poli(para-metilsztirol) láncszakaszok

épültek, és három blokkból álló makromolekulák alakultak ki. A triblokk-kopolimerből további polimerizációval pentablokk-kopolimer szerettek volna létrehozni, de ez ebben a kísérletben – az NMR spektrumok tanúsága szerint – nem sikerült.

Próbatestek szakítóvizsgálaton

Műanyag hulladékok újrahasznosításával és biológiailag lebomló műanyagok alkalmazásával megállítható lenne a Földünket lassan beborító szeméthegek növekedése. A műanyagok felhasználhatóságát tulajdonságaik határozzák meg, melyek közül a legfontosabbak közé tartoznak a mechanikai tulajdonságaik. A politejsav biológiailag lebomló polimer, amelyből általában kompozitokat készítenek, ami azonban befolyásolja mechanikai tulajdonságait. A lenszállal erősített politejsav kompozitok szakítószilárdságát és merevségét vizsgálták a diákok. Az alap politejsavhoz különböző arányban len töltőanyagot keverték, és lapokat préseltek a kompozitokból. Az így készült próbatesteket szakítóvizsgálatnak vetették alá, ezt pedig akusztikus-emissziós, valamint pásztázó kalorimetriás mérésekkel egészítették ki. Azt találták, hogy a politejsav-len kompozitok merevsége nőtt, szakítószilárdsága viszont csökkent a lentartalom növelésével. Megállapították, hogy a lenszállak rendezett, irányított elhelyezése, valamint a len és a polimer matrix közötti adhézió növelése (megfelelő felületaktív anyaggal) kedvezően befolyásolná a kompozit tulajdonságait. A pásztázó kalorimetriás mérésekből az derült ki, hogy a kompozit megmunkálásakor a töltőanyag szálak göcképzőkként szerepelnek, ezáltal gyorsítják a lágy mátrix megszilárdulását, a termék előállítását.

Fűzfából nyert energia

A biomassa anyagok (alternatív energiahordozók) átalakítási és hasznosítási technológiáinak többsége jelenleg még fejlesztés alatt áll. A technológiafejlesztés fontos lépését alkotják azok a kutatások, melyeknek célja a felhasználandó anyagok tulajdonságainak



Termogravimetriai és tömegspektrometriai mérés előkészítése

felderítése. Ilyen célból az egyik táborozó diák termikus módszereket alkalmazott arra, hogy megismerjük két anyag, a búzaszalma és a fűzfa mint energiahordozó tulajdonságait. A termogravimetriás (TG) mérés során a vizsgálandó anyag tömegének változását mérte a programozott hőmérsékletváltozás függvényében. A tömegváltozás adott hőmérséklethez tartozó sebességéből következtetett arra, hogy melyik mintában milyen arányban található hemicellulóz, cellulóz és lignin. A TG vizsgálatból az is kiderült, hogy milyen magas hőmérséklet kell ahhoz, hogy az adott minta teljesen elbomoljon. A pirolíziskor inert atmoszférában, a TG méréskor megálapított magas hőmérsékleten – jelen esetben 600°C-on - az anyag pillanatszerűen hőbomlást szenved. Az ekkor képződött termékeket gázkromatográfiával és tömegspektrometriával lehetett azonosítani. Ezekből a mérésekből az is kiderült, hogy pontosan milyen vegyületekből is állnak a növények fő alkotórészei.

A γ -valerolakton környezetbarát módon, nagy mennyiségben előállítható cellulózból, a növényi biomassza fő alkotójából. A γ -valerolakton a jövőben leginkább vegyipari alapanyagként, bioüzemanyag komponenseként hasznosulhat, ezért fontos tudnunk, hogy nagyobb volumenű ipari előállítása és felhasználása esetén a levegőbe kijutva milyen hatással van a környezetre. Az anyag légkörkémiail viselkedése az anyag üvegházhatási tényezőjével, a fotobomlási határfokával és a vegyület OH gyökök kiváltotta átalakulásának sebességi állandójával jellemezhető. A kutatótáborban ez utóbbival foglalkoztak. Az OH gyök légkörkémiail jelentőségét az adja, hogy a légkörben ez a legnagyobb mennyiségben előforduló szabad gyök és nagyon reakcióképes. Ezért a legtöbb légkörbe kerülő szerves anyag átalakításában részt vesz. Három módszerrel, a gyorsáramlásos kísérleti technikával, impulzuslézer fotolízissel és a relatív sebességmérés módszerével határozták meg a γ -valerolakton OH gyökökkel való reakciójának sebességi állandóját.

Korom-elemzés

Egy, az előző évben megkezdett kutatás folytatásaként fulleréneket (a szén allotróp módosulatait) állítottak elő grafitporból rádiófrekvenciás plazmában három különböző katalizátor, ferrocén (kötésben lévő szerves vas), titán illetve bór alkalmazásával. Kísérletet tettek átmeneti fém katalizátor (Ti) jelenlétében ú.n. metallokarbohedrének előállítására is. A metallokarbohedrének egyik csoportját az M_8C_{12} összegképletű molekulák alkotják (ahol M valamilyen átmeneti fém), de az irodalom szerint ennél nagyobb molekulák is léteznek. A plazmareaktorban képződött kormot képző technikaival (pásztázó elektronmikroszkóp) és különböző analitikai módszerekkel (infravörös spektroszkópia, ultraibolya és látható spektrofotometria, tömegspektrometria és nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia) vizsgálták. Megállapították, hogy mindhárom vizsgált katalizátor esetében a korom összfullerén tartalma kisebbnek adódott, mint amikor (előző évben) vasport használtak. A titán illetve a bór a magasabb szénatomszámú fullerének képződését katalizálta. A Ti_8C_{12} metallokarbohedrén képződését nem sikerült egyértelműen kimutatni.

szettudományos mérésekből. A kerámiák összetételének mérésére például kitűnően alkalmas ez a készülék. Az azonos környékről származó cserepek összetételében – mind a főelemek (szilícium, alumínium, vas), mind a nyomelemek arányában – hasonlóság fedezhető fel. A különböző gyártási technológiákkal készült kerámiák ránézésre nagyon különbözőek, oxidatív égetéssel például vörös színűek lesznek, redukzív égetéssel pedig szürkék. Az összetételük alapján mégis megállapítható, hogy azonos helyről származnak-e vagy sem.



Kerámiák összetételének meghatározása

Egy másik, a múlt évben elkezdett téma a benzofenon-származékok fotofizikai-fotokémiai vizsgálata, amely a fény hatására bekövetkező folyamatok és a molekulaszervezet kapcsolatának megismerésére irányul. A fény hatására a molekulák energiát nyelnek el, gerjesztett állapotba kerülnek, és ilyenkor a tulajdonságaik gyakran lényegesen eltérnek a fényelnyelés előtti alapállapothoz képest. Az elnyelt energia iniciálhat különleges reakciókat (ezekkel foglalkozik a fotokémia), vagy különböző (foto)fizikai folyamatokban eltávozhat (fénykibocsátás fluoreszcencia vagy foszforeszcencia útján, vagy diszzipáció a molekula vagy a közeg rezgésiforgási-transzlációs szabadsági fokai). A témát ezévesben is folytató diák korszerű berendezésekkel azt vizsgálta, hogyan befolyásolják különböző szubsztituensek a benzofenon fotofizikai tulajdonságait. Megállapította, hogy CF_3 és CH_3O szubsztitúcióval a benzofenon foszforeszcenciáját jellemző tulajdonságokat mindkét irányban hangolni lehet, és megmérte a gerjesztés után keletkező reaktív termékek spektrális sajátosságait.



Fullerének előállítása

Segítség a régészeknek

A röntgenfluoreszcencia spektroszkópiát előző évben régi korok és modern pénzérmék felületi összetételének meghatározására használták, a 2010. évi kutatótáborban pedig régi korokból származó kerámiákat tanulmányozták a segítségével. Miután megismerték a kézi röntgenfluoreszcencia spektrométer alkalmazásának módját, folytatták vizsgálataikat az archeometria (régiségmérés) területén. Gyakran előfordul, hogy valamely régészeti leletről fontos ismeretek (tárgy kora, származási helye, használati módja) híján vannak, vagy éppen akad egy eldöntendő kérdés. Ilyenkor fontos információk nyerhetők termé-

Lendvayné Győrik Gabriella

Adalékok a titokzatos



A torinói lepel évszázadok óta őrzi titkát. A hagyomány szerint Jézus testének képmása jelenik meg a lenvászonon, amelybe temetésekor becsavarták. A leplet 1578-óta a Keresztelő Szent János katedrálisban őrzik az olaszországi Torinóban. 1978-tól vette kezdetét a máig tartó vita a lepel és a lenyomat eredetiségéről. Középkori hamisítványról van szó? A hívő emberek többsége Jézus halotti lepelének tekinti.

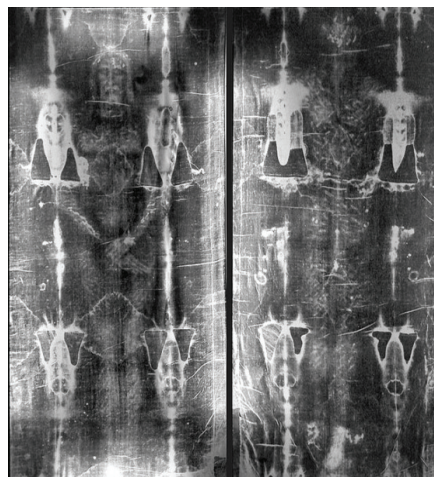
A torinói lepel egy 4,36 méter hosszú és 1,1 méter széles, hal-szálka-mintásan szőtt lenvászon kendő, amely egy eredetileg fehér, bár a kora miatt megfakult, vajszínűvé vált textília. A lepel történetében sok a bizonytalanság. Eddig egyetlen minden kétség felett álló bizonyíték (pl. írásos forrás) sincs a lepel 1350-et megelőző létezéséről.

A lepel első, írásokban rögzített kiállítására 1357-ben került sor. Ettől kezdve a lepel sorsa pontosan nyomon követhető. 1532-ben tűzvész volt a Chambéry Sainte-Chapelle kápolnában, ahol akkor őrizték. Az ezüst láda, amiben tartották megolvadt, és a megolvadt ezüst egy cseppje áthatolt az összehajtogatott rétegeken, kilyukasztva

A Katolikus Egyház még nem foglalt hivatalosan állást a hitelesség kérdésében

azokat. A klarissza nővérek kijavították a lyukakat.

1898-ban Secondo Pia torinói ügyvéd és hobbifotós lefényképezte a leplet. A fénykép előhívásakor a negatív lemezen kivehetővé vált egy emberi arc és test. A felvételek már előtűntek az alak hátán a korbácsnyomok is. Később a lepelről a modernebb számítógépes analízáló rendszerek segítségével eddig nem ismert információkat nyertek a kutatók. A képanalízátor feltár-

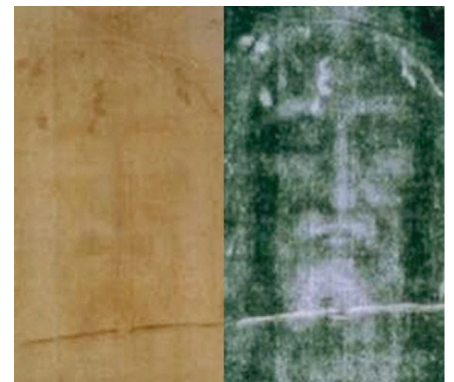


A Lepelről készített negatív kép

ta, hogy a képmást létrehozó kenderszálak elszíneződése, kiszáradása egyenes arányosságot mutat a hullamerevségbe rögzült emberi test, és az azt borító textília távolságával. Az ennek megfelelően létrehozott háromdimenziós képmás kimutatott egy egyébként nem látható tárgyat, az áll felkötésére használt kendőt is.

Kormeghatározás

1988-ban a Római Katolikus Egyház hozzájárulását adta a radiokarbon (^{14}C) kormeghatározási eljárás alkalmazásához (lásd keretes írásunkat). 1988-ban a lepelből kivágtak egy 10×70 mm-es csíkot, melyet további részekre vágtak. További két másik - egy núbiai sírból előkerült, és a British Múzeumból egyiptomi gyűjteményéből vett - vászon mintával együtt elküldték három különböző laboratóriumba vizsgálatra. A vakpróba során minden



A pozitív és negatív kép összehasonlítása

TORINÓI LEPELRŐL

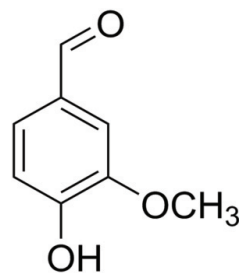
A radiokarbon kormeghatározás a természetben előforduló 14-es tömegszámú szénizotóp (^{14}C) radioaktivitását méri 60000 évnél nem öregebb széntartalmú anyagok korának meghatározására. Amikor a növények a fotoszintézishez széndioxidot vesznek fel, a légköri ^{14}C -koncentrációt építik be a sejteikbe. Ez a koncentráció a növényi élet folyamán a környezettel folytatott anyagcsere következtében állandó marad. Amikor a növények elhalnak, vagy emberi, ill. állati táplálékká válnak, a bennük lévő ^{14}C -tartalom a radioaktív bomlás sebessége által meghatározott, exponenciális ütemben csökkenni kezd. A ^{14}C atomok bomlásának félideje 5730 év. Összehasonlítva az archeológiai leletben talált ^{14}C -tartalmat az atmoszféra ^{14}C -tartalmával a minta életkora meghatározható.

laboratórium három darab, számozott vászonmintát kapott, amelyekről nem tudták, melyik a valóban vizsgálandó anyag. Az egymástól független (Oxford, Zürich, Arizona) egyetemeken végzett eredmény ugyanazt hozta: a küldött minta alapján a lepel keletkezése 1260 és 1300 közé tehető. Az eredmények: Oxford szerint 1200, Zürich szerint 1274, Arizona szerint 1304. A szélsőértékek hibahatárai átfedik egymást, ezért az eredményekben belső ellentmondás nincs. Ez arra mutatna, hogy a lepel nem Jézus halotti leple, hanem a középkorból származik.

Pollenek vizsgálata

A leplen található virágpormaradványok (pollen) Palesztinában és Kis-Ázsiában honosak. Negyvenkilenc pollenfajta azonosítani tudtak, ezek közül 11 Franciaországra és Itáliára, 24 Anatóliára, 14 Palesztinára jellemző, ebből nyolc halofita, amely a Holt-tenger vidékén

őshonos, további hat faj pedig csak Jeruzsálem környékén. Kimutatták, hogy a virágpорок együtt csakis a Jeruzsálem-Hebron régióban találhatóak meg. Az egyik éppen az, amiből Krisztus töviskoszorúját készítették. A pollenminták alapján legalább a VIII. századra, vagy régebbire datálják a lepel keletkezését. Mégis, a pollenvizsgálat még nem bizonyítja a Lepel eredetiségét, amíg a kormeghatározás bizonytalan. Még ha a lepel I. századi is, lehetett más keresztrefeszítettnek a teste. A pollenvizsgálat csak annyit bizonyít, hogy a lepel járt valamikor a Közel-Kelet térségében, a keletkezésére nem ad választ. Ugyanakkor elképzelhető, hogy története során valamikor a Szentföldről származó virágokkal borították be.



Vanillin

vész utáni foltozásokor kerültek az anyagra, talált vanillint, de a lepel többi, - általa eredetinek vélt - részében nem. A tűzvész után a javítással megbízott apácák úgynevezett „holland” anyaggal varrták be a lyukakat. Az 1988-as radioizotópos vizsgálat mintája és a „holland” anyag mintája egyaránt tartalmaz vanillint, viszont ez a

vegyület hiányzik a lepel többi részéből, tehát a lepel nagyon régi.

A lignin bonyolult kémiai anyag, amit többnyire fából nyernek. A növények egyedfejlődése során a sejtfalban rakódik le, annak szilárdságát növeli. Ezt a folyamatot fásodásnak vagy lignifikációnak nevezik. A lignin a lenvászonban is megtalálható. A vegyület biopolimer. A lignin hőbomlásakor vanillin keletkezik, amelynek mennyiségéből a szövet korára is lehet következtetni.

A vanillin szintje az idő elteltevel a vászonban csökken, így segítséget nyújt egy anyag korának megállapításához. Rogers szerint a lepel eredeti anyagában, a Holt-tengeri tekercesekben és egyéb ősi vászon anyagokban nem lehet kimutatni a vanillint, ami azt jelzi, hogy a lepel is nagyon régi. A kiegészítések nem lehetnek idősebbek 1290-nél, a lepel eredeti részei azonban sokkal régebbi eredetűek.

Vérfoltok

A leplen a sebek környékén fellelt vöröses anyag a korábbi elképzelésekkel szemben nem festék, vagy állatból származó vér, hanem emberi vér, ami AB vércsoportba tartozik. Giovanni Tamburelli (Torinói Egyetem) egy számítógépbe táplálta az emberi vér paramétereit, hogy a gép kimutassa a leplen található összes vérszálalattal. Az arcon szabad szemmel nem látható hajszálerekből származó vérszálalattal, aminek alapján kizárta annak a lehetőségét, hogy a képmás létrejöttében emberi kéz játszott közre.

A szövet kémiai vizsgálata

A leplet 2002-ben restaurálták. A felújítás során eltávolították az 1532-es tűz nyomait és más foltokat, valamint az 1534-ben hozzáadott szegélyt és konzerváló folyadékkal (olajjal) itatták át. Raymond N. Rogers amerikai kutató szerint az 1988-as radiokarbon-vizsgálathoz a lepel helyett a középkorban rávarrt foltokból és az újraszövött anyagból vettek mintát. Az 1532-ben bekövetkezett tüzeset után az őrzést végző kolostor apácái - jobb híján - szabálytalan alakú foltokat varrtak az anyag megsérült részei helyére. Így adódhatott, hogy a kutatók a radiokarbon eredmények alapján 1260 és 1390 közé tették a lepel lehetséges keletkezési időpontját, mert nem az eredeti lepel anyagát vizsgálták. Rogers a restaurált szövetet vizsgálta. Megmérte a minták vanillintartalmát. A vanillin a növényi sejteket alkotó lignin lebomlásakor keletkezik. Mind a lepelből származó és radiokarbon vizsgálatnak korábban alávetett mintákban, mind azokban a toldásokban amely a középkori tűz-

Szennyeződések

1978-ban kis kosznyomokat fedeztek fel a halotti leplen, a bal térdnél és sarkánál és a törött orrnál. A talpak környékéről vett és vizsgált szennyeződések a jeruzsálemi sziklasírokból ismert édesvízi travertino aragonitból és mészkőből származnak.

Temetkezési szokások

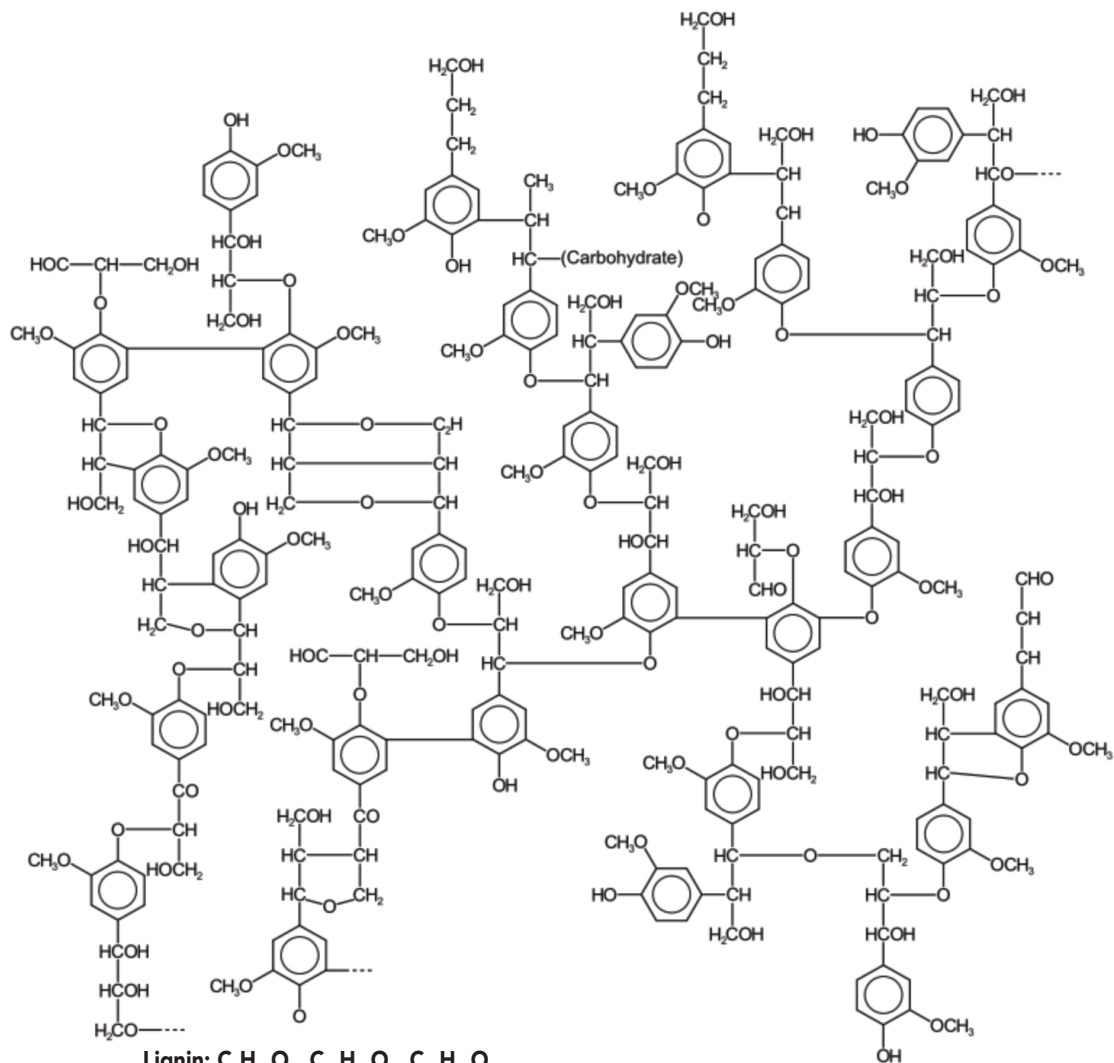
A lepel számítógépes vizsgálatakor megfigyelték, hogy a titokzatos arcnak túl nagy a szeme. Egy pénzérmét vélték felfedezni rajta, amelynek négy betűjét: UCAI és egy botszimbólumot azonosítottak. Quintus Pontius Pilatus korábban forgalomban volt olyan rézérme, amelyen egy botszimbólum, a római augurok görbe botja, és a görög TIBERIOU KAISAROS felirat szerepelt. A feltételezés szerint a nyomómeszter a latinus változatot írta: TIBERIOU CAISAROS. Ebből a feliratról találták meg az UCAI betűit. Pilátus csak helytartósága idején Krisztus után 26 és 36 között verette ezeket az érméket.

Mégis, az érme lenyomata nem egyértelmű bizonyíték. A szakértők egyetértenek abban, hogy a szemre helyezett érmés temetkezés nem zsidó szokás.

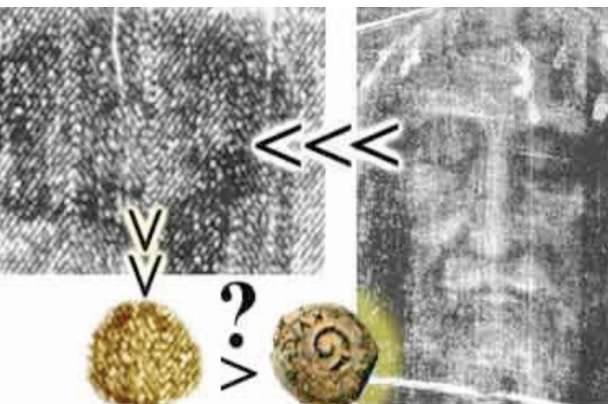
A hitelesség kérdése tehát még eldöntet-

len. Nem véletlen, hogy a Katolikus Egyház, amely roppant óvatos még kisebb jelentőségű kérdésekben is, nem foglalt hivatalosan állást a hitelesség kérdésében.

Urbanovics Rita



Lignin: $C_9H_{10}O_2$, $C_{10}H_{12}O_3$, $C_{11}H_{14}O_4$



Az érme felismerése a Leplen



A Leplen felismerni vélt érme

* A cikkhez kapcsolódó irodalmak

1. Képek forrása: http://hu.wikipedia.org/wiki/Torinói_lepel
2. Élet és Tudomány – 2000/45 – A torinói lepel mégis egykorú Jézussal
3. http://hu.wikipedia.org/wiki/Torin%C3%B3i_lepel
4. http://karpatiharsona.info/index.php?option=com_content&view=article&id=7985:hitelesnek-tekinthet-a-torinoi-lepel&catid=38:tudomany&Itemid=62 (Pályi Gyula)
5. 1994/8/ÉT/227 – Pontosították a C-14-es órát (Juhari Zsuzsanna)
6. http://www.mult-kor.hu/20100909_jezus_protonjai_lehetnek_a_torinoi_leplen
7. Magyar Kurír tematikus gyűjtőoldala a témáról: <http://www.magyardkurir.hu/cimke/torin%C3%B3i%20lepel>



HORDOZHATÓ LABORATÓRIUM

A kémia megismertetésének és megszerettetésének meghatározó eleme a kísérletezés. Ennek feltételei sajnos egyre kevesebb iskolában adottak, emiatt látványosan csökken a kémia iránti érdeklődés. De a folyamat jó tanári ötletekkel megfordítható!

A jelentős tanári leterheltség mellett egyre nehezebb élvezetes, ugyanakkor az anyagiakat takarékosan felhasználó kísérleti program

megvalósítása. Olyan közép-, vagy általános iskolák számára, ahol a szemléletes kémiaoktatás feltételei nem minden esetben adottak, egy biztonságos, könnyen hordozható demonstrációs készlet összeállítását tűztük ki célként. Fontos szempont volt a mindennapi élettel való összefüggések bemutatása.

Készletünk a tanmenethez illeszkedő 40 látványos, demonstrációs kísérlet többszöri elvégzéséhez elegendő vegyszert, eszközt, valamint a kísérletek részletes leírását tartalmazó kísérletgyűjteményt tartalmaz. A kísérleteket úgy állítottuk össze, hogy lehetőség legyen a háztartásokban előforduló élelmiszerek, tisztítószeres vizsgálatára is,

így a kísérletek bővítésének csak a pedagógusok fantáziája szabhat határt.

A Hordozható Laboratóriumról bővebb információt talál a www.reanallabor.hu weboldalon.

([http://www.reanallabor.hu/index.php?data\[mid\]=24](http://www.reanallabor.hu/index.php?data[mid]=24))

Minden iskolás kíváncsi, minden tanulóban valahol megbújik a felfedezés vágya. Készletünkkel egy minimális tanári előkészítést igénylő eszközt kínálunk, amely felkeltheti a diákok érdeklődését a mindennapi életben is jól felismerhető kémiai jelenségek iránt, amelyek megértése, tanulmányozása során a diákok megismerhetik a felfedezés örömet.

Horváth Zsolt

A KÉMIAI PANORÁMA

MINDENNAPI KÉMIA MÁR AZ OVIBAN IS - SPATULA SÁRA ÉS KÉMCSŐ JENŐ KALANDJAI

Két különös kémikus járta be Budapest óvodáit: Spatula Sára és Kémcső Jenő a gyerekektől kért segítséget legutóbbi kísérletükhöz.

A Kémia Nemzetközi Éve (2011) alkalmából a Tudástársadalom Alapítvány az idei óvodai Tudománycseppек programsorozatát a kémiának szenteli. Korábban biológus és fizikus kollégák foglalkoztak a gyerekekkel, saját tudományterületük egy-egy cseppjének bemutatásával. A kémiai foglalkozások először március-április fordulóján zajlottak 14 fővárosi óvodában, ahol Berényi Szilvia és Paszternák András keltette életre Spatula Sára és Kémcső Jenő történetét.



Munka közben...



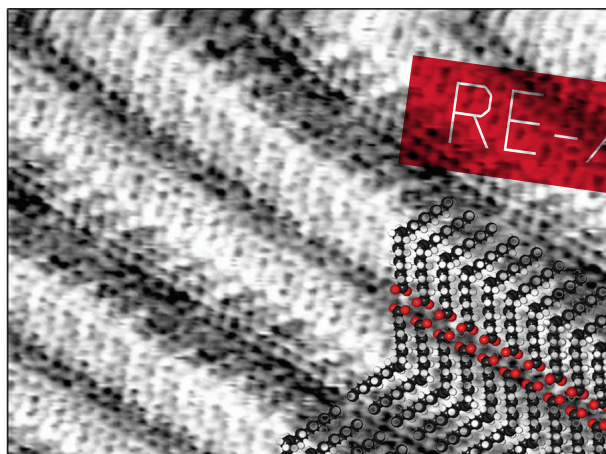
Csoportkép a Kerekerdő óvoda Hangya csoportjában

A program közel viszi a kémia világát a legkisebbekhez. A látogatók egy történetet mesélnek a háztartásokban előforduló eszközök és alapanyagok segítségével, legtöbbször cukorral, tejjel, vízzel, ételfestékkel, ecettel és szódabikarbónával. Így nincs veszélyes anyag, sem robbanás. Ugyanakkor mégsem egyszerű bemutatón vesznek részt a gyere-



Ugye, látjátok gyerekek...

kek, hanem szakértői felügyelettel kísérletezhetnek, tehát nem csak nézői, hanem 35 percen keresztül aktív részesei is a színes, számukra varázslatos jelenségeknek. A cél az, hogy otthon rácsodálkozhassanak ugyanazokra az anyagokra, mint amelyeket a foglalkozáson megismertek, és feltehesék a kérdést - amely egyben a program szlogenje



RE-AKCIÓ

KEMIKLIKK -
A HÓNAP
FÉNYKÉPE

„Kötésminta” – pásztázó alagútmikroszkópiai (STM: Scanning Tunneling Microscope) felvétel (10 nm x 10 nm) olajsav molekulák rendezett rétegéről grafit felületen és a molekularétegek modellje (Paszternák András)



közösségi oldala



A jövő kémikusai

is -, „anya, akkor te is kémikus vagy?”

Az első közös kísérletet Kémcső Jenő vezette: a gyerekek pohárban cukorból, vízből és ételfestékekből folyékony szivárványt állítottak elő saját kezűleg.

A játékot Spatula Sára irányítása alatt varázslással, színes tejpacák táncoltatásával folytatták: a mosószerbe mártott üvegbot az ételfestékkel megpötytyözött tej felszínéhez érintve fejtí ki „varázserejét”.

Akinek még ezek után is sok energiája maradt, az segíthetett a lufit felfújni ecet és szódabikarbóna, illetve a belőlük keletkező gáz felhasználásával.

A kémikusok a kísérletek közben megbeszéltek a gyerekekkel, melyik anyagot honnan



Megoldás arra az esetre, ha apa nem akar lufit fújni

ismerhetik, mire használják a háztartásban, hogyan szabad hozzájuk nyúlni.

Nem kell mindenkiből kémikust faragni, mindössze megnyitni az érdeklődők előtt azt a világot, amelynek szépségét a mai vegyszerek is gyermekkorukban pillanthatták meg először. A foglalkozás végén az ovisok kémikus-segédi oklevelet kaptak.

Ovisok az oklevéllel



Mi történt a tányérban?



LAPOZGATÓ

Az MTA Kémiai Kutatóközpont és az ELTE Eötvös kiadó gondozásában jelent meg Csanády Andrásné, Kálmán Erika és Konczos Géza szerkesztésében a „Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába” című könyv. A jövő anyagtechnológiája kétirányú megközelítéssel törekszik új eredményekre: a nanovilág feltárásával és a



nanotudományok felől a mikrovilágon át a makroméretű anyagok tökéletesítésével. A könyv távolról sem vállalkozhatott a vonatkozó terület minden ígéretes újdonságának bemutatására. A tárgyalt területeket azonban sokoldalúan járta körbe a fő fejezeteken

belül (Anyagsaládok; Előállítási módszerek; Vizsgálati módszerek; Tulajdonságok); az egyes, látszólag önálló fejezetek valójában kiegészítik egymást. A szerkesztők és szerzők arra törekedtek, hogy az általuk feldolgozott területeken, a sokféle tudományos és műszaki területet érintő munkában minél szélesebb körben jelenjenek meg a sokszínű hazai eredmények is.

Paszternák András

A KÉMIAI PANORÁMA közösségi oldala

A HÓNAP IDÉZETE

„A tudományban nincsenek elraktározott ismeretek, hanem élő, folyton változó, alakuló, fejlődő ismeretek vannak.”

Bay Zoltán

UTAZÁS A NANOTECHNOLÓGIA VILÁGÁBA

A Tudástársadalom Alapítvány az óvodai foglalkozásokkal párhuzamosan középiskolai Tudománynapokat is szervez. Az MTA Kémiai Kutatóközpont nemrég három középiskolai csoportot fogadott (Bláthy Ottó Informatikai Szakközépiskola és Gimnázium, Szinyei Merse Pál Gimnázium, Petőfi Sándor Gimnázium) és számukra nanokémiai-nanotechnológiai foglalkozást tartott. A gimnazistákban és szakközépiskolásokban meg-



Látogatóban...



Pilbáth Aranka laborjában



Tolnai Gyula laborjában

van a kíváncsiság a természettudományok iránt csak meg kell találni az utat, hogy közelebb hozzuk a kémiát, a fizikát és a biológiát a tizenévesekhez. Ehhez egy-egy látogatás vagy kihelyezett iskolai óra csupán adalék, az igazán komoly feladat a tanárookra hárul, akiknek folyamatosan fenn kell tartaniuk az érdeklődést. Ideje belátni, hogy a kémia jelen van a mindennapokban, és nem egy távoli, lombikba zárt dolog.

„Minden elismerésem a szervező, koordináló alapítványban tevékenykedő és az intézetben dolgozó kutatóké, akiknek köszönhetően egy nagyon színvonalas programban volt részünk ma. Gratulálok a szervezéshez és a lebonyolításhoz! Flottul ment minden, remek időzítéssel történtek a csoportváltások, a mozgás a helyszínek között, egy pillanatra sem éreztük „elveszettnek” magunkat az intézetben. Tanítványaim is megerősítették, hogy az ismertetőket tartó kutatók nemcsak szakmai tudásukról adtak számot, hanem arról is, hogy meg tudják szólítani a tizenéves korosztályt. A középiskolások szintjén világosan és érdekesen adták át az ismereteket. Sőt, a szakmájuk szeretete, a saját témáik iránti lelkesedés is érződött az ismertető előadások stílusán, minden előadás jó hangulatban telt. ... hiszem, hogy így lehet hatékonyan felkelteni az érdeklődést a fiatalokban a természettudományok iránt.”

Neizer Zita, kémiatanár, Szinyei Merse Pál Gimnázium



Keresztes Zsófia a pásztázó tűszondás mikroszkópnál



Drotár Eszter a pásztázó elektronmikroszkópnál

KETTŐS KÖTÉS

Kérdéseiket a következő e-mail címre: panorama@chemres.hu vagy hagyományos levélben a Kémiai Panoráma, MTA Kémiai Kutatóközpont, Pusztaszeri út 59-67., 1025 Budapest címre várjuk (a borítékra írják rá: „Kettős kötés”)



Kárpát-medencei kémiatábor

ZENTÁN

A zentai Bolyai Tehetséggondozó Gimnázium és Kollégium épülete

A Marie-Sklodowska Curie kémiai Nobel-díj centenáriuma emlékező Kémia Nemzetközi Éve tiszteletére 2011. március 18-20. között Zentán rendezték

a III. Kárpát-medencei kémiatábort. A negyvenöt általános és középiskolás diák részvételével lezajlott háromnapos eseménynek a Bolyai Tehetséggondozó Gimnázium és Kollégium adott otthont. A táborról annak szervezője számol be Olvasóinknak.

A zentai Bolyai Tehetséggondozó Gimnázium és Kollégium az első és egyetlen magyar tannyelvű, tehetséggondozó, természettudományi-matematikai szakirányultságú gimnázium a Vajdaság területén. Iskolánk eredetileg Természettudományi-matematikai Tehetséggondozó Gimnázium néven 2003. április 22-én jött létre. Alapítója a Vajdasági Autonóm Tartomány Képviselőháza. Az emelt szintű matematikai felvételin eredményesen szereplő 20 diák 2003 szeptemberében kezdte meg tanulmányait. 2007-ben az intézmény teljessé vált, először voltak érettségizőink is. Ők ma már mindannyian valamelyik hazai vagy külföldi egyetem hallgatói.

Iskolánk 2008. szeptemberében újonnan nyílt képzőművészeti szakkal bővült. Tanulóink a Vajdaság 30 településéről valók (Bácskertestől Tiszakálmánfalván át Magyarcsernyéig), tehát szinte az egész tartomány területét felöleljük oktató-nevelő tevékenységünkkel. Célunk a szakmailag jól felkészült, a közösségért tenni akaró magyar értelmiség létrehozása és megerősítése Szerbiában. Szívügyünk a szórványmagarság tehetséges fiataljainak felkarolása.

A kémiatábor résztvevői főként középiskolások voltak, akik között idén először általános iskolás diák is kipróbálhatta a tudását. Azok a



A III. Kárpát-medencei Kémiatábor résztvevői

tanulók kaptak meghívást, akik a Curie-versenyeken a legjobban teljesítettek. Mivel Curie-versenyt Magyarországon, Erdélyben és Vajdaságban is szerveznek, így a résztvevők ezekből a régiókból érkeztek. A tábor célja volt a tanulók képességének, tudásbővítésének és világtudásának fejlesztése a kémia tudományának ismeretein belül és az ehhez kapcsolódó tevékenységeken keresztül. A tanulók felkészítő tanárai találkozhattak a kémia szakos tanárokkal, szakmai tanácskozáson vettek részt. Az összejövetel alkalmat adott arra, hogy értekezzenek szakmai, módszertani kérdésekről. A laboratóriumi gyakorlatok, a szemléltető kísérletek, demonstrációk jó ötleteket adtak a tábor résztvevőinek.

A táborlakók rangos előadóktól hallhattak újdonságokat a kémia világából, így a többi között a budapesti Semmelweis Egyetemről, a budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemről, a Szegedi Tudományegyetemről és az Újvidéki Egyetemről is érkeztek előadók. Többek között olyan érdekes témákról volt szó, mint az atommag, a tiltott anyagok, a gyógyszerkutatás, a szennyvizek toxikológiai vizsgálata. Szóba került a vegyészek szerepe a társadalom fenntartható energiaellátásában és mobilitásában. A témáról a MOL Nyrt. képviselője tartott előadást. A program közkívánatra bővült a Japán Fukushima atomerőmű működési elvének megismerésével.

A diákok természetesen a látványos kémiai kísérleteket szeretik a legjobban, így azokból sem volt hiány. Mivel a nehezebb tantárgyak közé tartozik, a kémia iránti érdeklődés sajnos



Tűzbe tesszük kezünket a kémiáért - Anitics Tamás és Mátéffy Kornél kísérlete

válságban van, ezért is fontosak az ilyen táborok, ahol megszerethetjük a diákokkal ezt a tudományterületet. Magyarországon már megkondgatták a vészharangokat, hiszen lassan szakemberhiány lesz. Mivel ez Vajdaságra is érvényes, mindent megteszünk ennek az érdekes és szép tantárgynak a népszerűsítéséért.

A diákok is lehetőséget kaptak kutatásai eredményeik bemutatására. Hajnal Andor (V. éves geográfus hallgató, SZTE-TTIK) előadásának címe: Vajdaság geotermikus erőforrásai, különös tekintettel a gyógyvizekre és gyógyfürdőkre. Mátéffy Kornél (12. évfolyamos tanuló, Bolyai TGK, Zenta) beszámolt arról, hogy lehet a felszíni vizeket szennyező hidrofób anyagokat eltávolítani különböző polimerek alkalmazásával. Anitics Tamás (12. évfolyamos tanuló, Bolyai TGK, Zenta) a tüzelőanyag-cellákról beszélt. A szennyvizek toxikológiai vizsgálatát Kecskeméti Árpád (12. évfolyamos tanuló, Bolyai TGK, Zenta) mutatta be. A diákok a táborban megszerzett ismeretekről vetélkedő formájában adtak számot.

Szórád Endre, kémiatanár

KÖVETKEZŐ SZÁMAINK TERVEZETT TARTALMÁBÓL:

Czukor Bálint,

Ferenczi Sándor: Dielektromos mikrohullámú kezelés az élelmiszerkémia szolgálatában

Nemes László: Einstein és a kémia

Pálinkás Gábor: Molekulák szintézise távoli világokban

Köszegi Lídia: Kamilla

Versits Lívia: Kémia és történelem

Interjúk a 2011. évi OTDK nyerteseivel

Munkatársaink

Rövidvezetők

Héja László (kémia a biológiában)
Lopata Antal (kémiai informatika)
Paszternák András (Re-Akció)
Tarkányi Gábor (kémia az iparban)
Varga Szilárd (szerves kémia)
Wayand Judit (kémia az oktatásban)

E szám szerzői

Gal Joseph
Héja László
Horváth Gergő
Horváth Zsolt
Keserű György
Köszegi Lídia
László-Bencsik Ábel
Lendvayné Győri Gabriella
Mohai Ilona
Pálinkás Gábor
Panker Ádám
Paszternák András
Stirling András
Szórád Endre
Szépvölgyi János
Sztáray Judit
Telegdi Judit
Urbanovits Rita
Varga Szilárd
Vékey Károly
Wayand Judit

Kémiai Panoráma

Felelős kiadó és főszerkesztő:

Pálinkás Gábor

Kiadja az MTA Kémiai Kutatóközpont

Kapcsolat: 1025 Budapest,
Pusztaszeri út 59-67.

e-mail: panorama@chemres.hu

Tördelés-képszerkesztés: Horák Ferenc

Szakmai tanácsadó: Gózon Ákos

Terjeszti: az ELTE Eötvös Kiadó Kft.

1053 Budapest, Királyi Pál u. 18.

www.eotvoskiado.hu

Nyomdai Munka: Cerberus Ofset,
és Digitális Nyomda

Honlap: www.kemiaipanorama.hu



Pálinkás Gábor
főszerkesztő



Nemes László
szerkesztő



Simon Miklós
szerkesztő



9 772061 790008