

# Kémiai PANORÁMA

2015. évfolyam 2. szám (14. szám)

## MOLEKULÁK CÍMLAPON

Az év molekulái 2015

## METÁNHIDRÁT

A jövő ígérete, vagy környezeti katasztrófa?

## MOLEKULÁRIS ÉPÍTÉSZET

Tanuljunk a biomolekuláktól

## PALAOLAJ

Az új nyersolaj forrás

## GYÓGYÍTÓ MOLEKULÁK A NÖVÉNYEKBEN

A szent bazsalikom, tulsi

## MOLEKULÁRIS VENDÉGLÁTÁS

Ciklodextrin molekuláris konténerek

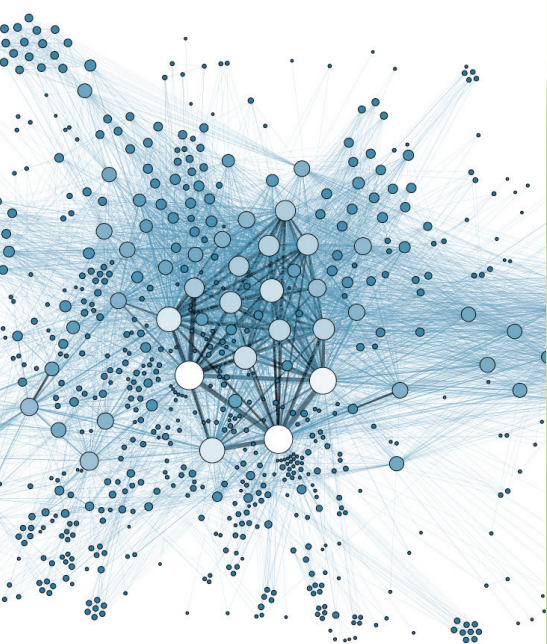
## A CSILLAGKÖZI TÉR KÉMIÁJA



# TARTALOMJEGYZÉK

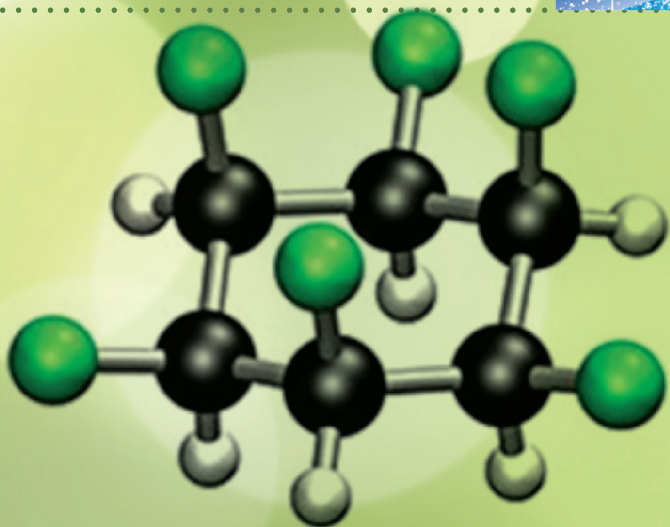
## 4 Kedves Olvasónk!

A szupramolekulák száma **Gózon Ákos**



## 10-13 Molekuláris építészet

A molekuláktól a szupramolekuláig II. rész **Kálmán Erika**



## 14-15 A híres ötös 2015

Molekulák a címlapon **Simonyi Miklós**

## 5-9 Univerzum-vegyészet

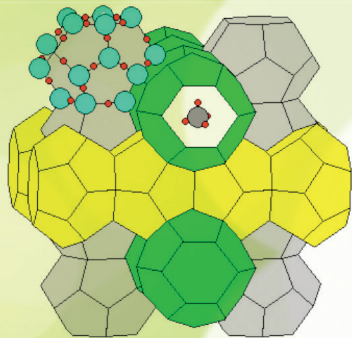
A csillagközi tér kémiája **Pálinkás Gábor**



## 16-19

Palaolaj és palagáz  
A megfőzött mező kincse  
**Bella József**

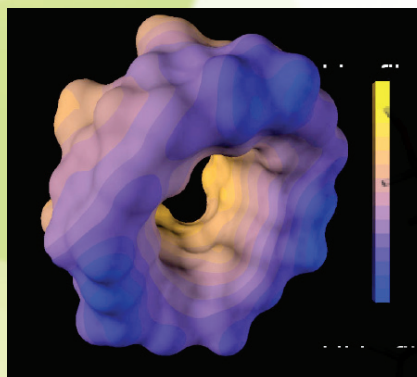




## 20-25

### Metánhidrát

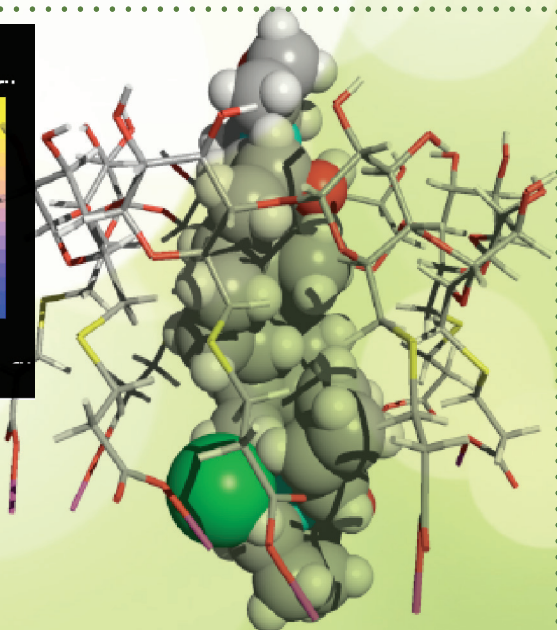
A jövő ígérete vagy környezeti katasztrófa? **Nemes László**



## 26-29

Molekuláris vendéglátás  
Ciklodextrin konténerek

**Dr. Sente Lajos**

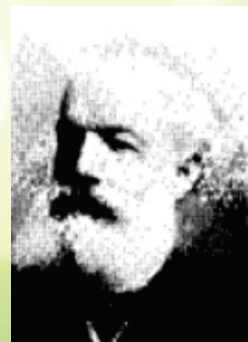


## 34-37

A benzol szerkezete

A XIX. század nagy felismerése

**Simonyi Miklós**



## 38-40

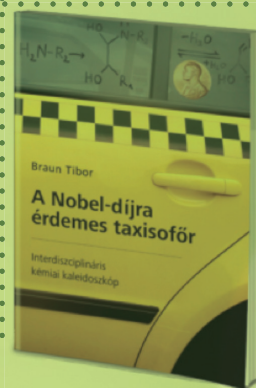
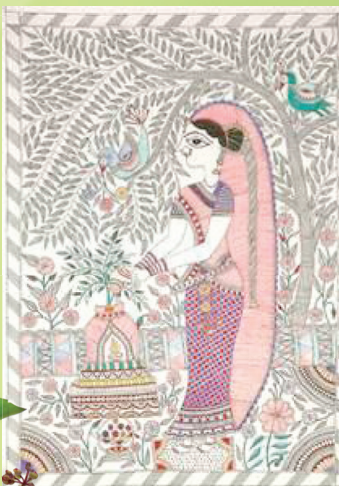
Medúzák világító fehérjeje  
Molekuláris fátylák

**Héja László**



## 30-33

Gyógyító molekulák növényekben  
Szent bazsalikom – Tulsi  
**Kőszegi Lília**



## 41

Könyvismertető  
A Nobel-díjra  
érdemes taxisofőr  
**Nemes László**

## Kedves Olvasónk! A szerelem kémiája?

**E**lőző számunk szerkesztőségi cikkében foglalkoztunk azzal a viccesnek szánt képes poénnal, amely széle-hosszában kering az interneten, az alábbi felirattal:

„Már megint eltelt egy olyan nap, amikor nem használtam a kovalens kötéstől tanult tudásomat.”

A montázst annak alkotói talán azzal a céllal szerkesztették, hogy bebizonyítsák: mennyi felsleges tudást tölt -- mit tölt? tuszkol, erőszakol! -- a diákok fejébe az iskola, mennyi hiábavaló, hasznavethetlen dolgot kell megtanulni, amire aztán a hétköznapi életben nem is lesz szükségük.

Már akkor is leszögeztük: a kémia éppen hogy a hétköznapiok legalapvetőbb jelenségeinek a megértésében lehet a segítségünkre. Mindennapjaink része.

A széles nyilvánosság szerencsére nemcsak ilyen idegenkedő megnyilvánulásokkal találkozhat tudományterületünk kapcsán. Íme egy ellenpélda.

Párizs minden kétséget kizáróan az illatszerek fővárosa. Érdemes betérni a francia metropoliszban az ország talán legnagyobb parfümáruházba. Az élmény lenyűgöző lesz. Illatozón mindenütt, kör-

ben pazar pultok, előzékeny és az illó anyagok ismeretében maximálisan jártas személyzet áll rendelkezésre (mindenütt volt már), valamint kifejezetten elegáns, csillogó reklámok, amerre a szem ellát.

Az egyik legnagyobb méretű felirat tavasszal ezt hirdette: „A szerelem kémiája”

Furcsa szókapcsolat. Sokféle értelmezésre ad lehetőséget, a hormonok hatásától a fokozott érzelmi állapotban a szervezetben lejátszódó biokémiai folyamatokon át Radnóti Miklós ismert soráig – „a csókok íze számban hol méz, hol áfonya” -- még sok minden az eszébe jut az embernek...

Az ismeretterjesztő szerkesztőnek azonban legfőképpen az, hogy lám, itt a kémia mint bizalomteremtő erő, mint a vásárlásra ösztönzés pozitív kifejezése került kifejezetten kitüntetett, kiemelt helyre!

Reméljük, folyóiratunk újabb számát átlapozva, majd cikkeinket alapsabban megismerve a kémiának ez a barátságos – sőt, talán igazán szeretni való – arca mutatkozik meg ezúttal is Olvasóink számára!



ILLUSTRÁCIÓ

A Kémiai Panoráma magazin első számainak megjelenését az ÚMFT TÁMOP 4.2.3 KMR/1/2008-0006 pályázat tette lehetővé. A magazin későbbi számainak kiadásait az MTA Kémiai Tudományok Osztálya, az MTA Kémiai Kutatóközpont, majd jogutódja az MTA Természettudományi Kutatóközpont, továbbá a Servier Gyógyszerkutató Intézet támogatta. A 11.-14. számok digitális megjelenése az MTA Folyóiratpályázat támogatásával valósul meg.



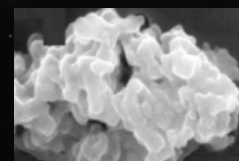
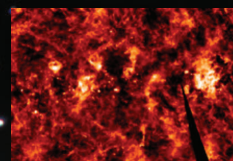


# Űrbéli felhők

A csillagközi anyag sok fényévnyi átmérőjű gázból és kis szemcsés szilárd részecskékből álló régiókba, felhőkbe tömörül. A felhők elemi összetétele a csillagokéhoz hasonló.

**A** felhők anyaga főként hidrogén, 10 százalékka hélium,  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  százalékban tartalmaz szenet, oxigént és nitrogént, többnyire szénmonoxid, metán, víz és ammónia formájában. A csillagokból keletkezett nehezebb elemek, mint például a szilícium, a porszemcsékbe vannak beágyazva. A csillagközi porszemcsék a csillagok életciklusának utolsó szakaszában, a külső héjuk ledobása vagy teljes felrobbanásuk (szupernóva) nyomán keletkeznek. Az anyaguk vagy annak egy része így ismét visszajut a csillagközi térbe.

felületén. Mivel a felhők a gravitáció hatására kollapszust szenvednek, csillaggá és bolygó rendszerekké formá-



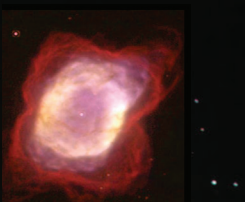
Lófej-köd nebulában és a Sombrero galaxis közep-síkjában is. Az objektumok a nevüket is alakjuk után kapták.

A porszemcsék a látható fényen kívül elnyelik a csillagoktól érkező ultravioleta sugárzást is, amelynek hatására felmelegsznek, inf-

ravörös fényt sugároznak. Így infravörös detektorokkal láthatóvá válnak és vizsgálható összetételük és szerkezetük is. A csillagászok nem régen fedeztek fel Tejútrendszerünk síkjában is hasonló porfelhőket. A porfelhő, a NASA IRAS műholdjának infravörös kamerájával készített képen olyan látványt nyújt, mint egy viharos széltől kavargó buborékos hab.

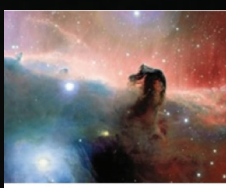
A NASA Stardust nevű űrszondája 2000 és 2002 között áthaladva a Wild-2 üstökös fejrészén porszemcsét gyűjtött aerogéles mintavevő berendezésben, amelyeket egy lezárt kapszulában 2006. január 15-én juttatott vissza a Földre. A laboratóriumi vizsgálatok kimutatták, hogy az űrszonda által gyűjtött porszemcsék közül valószínűen jó néhány csillagközi eredetű.

lódnak, a felhőkben képződött molekulák beépülnek a meteorokba és üstökösökbe, sőt, eljutnak a bolygókhoz is. A csillagközi porszemcsék a mikronnál kisebb, szabálytalan alakú, porózus szén és szilikát szemcsék. A szemcséket a gázfázisból kifagyott vízjég, metánjég, szénmonoxidjég és ammóniajég borítja. Porfelhők létezéséről már régen tudnak a csillagászok a mögöttük levő csillagok vagy emissziós nebulák látható tartományba eső fényének elnyelése miatt. Nagy sötét foltok jelzik jelenlétüket a galaxisokban. A sötét területek rajzolata néha ismert alakzat rajzolatának illúzióját kelti. Ilyen figyelhető meg például a



W.B. Latter, Spitzer Science Center,

A ritka és meleg felhők anyaga atomos és ionos. A sűrűbb és hidegebb tartományokban észlelt anyag molekuláris. A leggyakoribb molekula a molekuláris hidrogén  $H_2$ . Az észlelt gázfázisú molekulák jelentős része atomokból és ionokból keletkezik a porszemcsék



Lófej-köd



Sombrero galaxis

Kristályszerkezetük, méretük, kémiai összetételük és a becsapódás iránya alapján különböztették meg őket a többi porszemtől.

## A csillagközi felhők anyaga

A csillagközi felhők fizikai tulajdonságaik és összetételük alapján több csoportba sorolhatók.

a.) Diffúz atomos felhők. Ezekben a felhőkben a részecskesűrűség  $1-100 \text{ cm}^{-3}$  és a hőmérséklet  $100 \text{ K}$  körüli. (A földi légkörben  $1 \text{ atm}$  nyomáson és  $0 \text{ C}$  fokon a részecskeszám sűrűség  $2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). A felhő összetétele főként hidrogén atomokból és atomos ionokból áll.

b.) Gigantikus molekuláris felhők. Több tíz fényévnnyi kiterjedésű, a csillagközi anyag tömegének döntő többségét tartalmazó gázfelhők. Az átlagos részecskesűrűség  $100-1000 \text{ cm}^{-3}$ , de legsűrűbb tartományaiban elérheti a  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  értéket is. A hőmérséklet a felhő centrumában  $10 \text{ K}$  a szélén a  $100 \text{ K}$  is lehet. Ezekben a felhőkben jelentős a kémiai aktivitás és számos ( $>160$ ) molekulát tartalmaznak.

Meg kell jegyezni, hogy az ilyen felhőkben az átlagos részecskeszám sűrűség, csak megközelíti a Földön elérhető legjobb vákuum sűrűségét.

Típusai:

1. az áttetsző molekuláris felhő, amelyben a hidrogén molekuláris formában  $\text{H}_2$ , a szén atomos  $\text{C}$  és ionos formában  $\text{C}^+$  illetve kis mennyiségben  $\text{CO}$  formában fordul elő.
2. a sűrű molekuláris felhő, amely elsősorban molekuláris hidrogénből áll és a szén többsége is molekuláris formában fordul elő. Más egyszerű molekulák/gyökök mint a  $\text{CH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$ , és  $\text{H}_2\text{O}$  is előfordulnak összetevői között, azonban ezek részecskeszám sűrűsége jelentősen kisebb, mindössze a molekuláris hidrogén milliomod, tízmilliomod hányada.
- c.) Csillagok körüli felhők. Összetételük az adott csillag fejlődési állapotának függvénye. A fiatal csillagok körüli felhőket intenzív UV sugárzás éri,

ezért a molekulák ionizált fragmensekre esnek szét. Az idősebb csillagok körüli felhőkben jelentős porszemcse tartalmuk miatt, felületi kémiai jelenségek zajlanak.

A kémiai reakciók számára legkedvezőbb körülményeket a gigantikus molekuláris felhők biztosítják. Ezekben lejátszódó kémiai jelenségeket a csillagoktól eredő UV sugárzás, a kozmikus sugárzás, a porszemcseken történő adszorpció és azt ezt követő katalitikus reakciók jellemzik.

Hogyan keletkeznek a molekulák? A csillagközi felhők alacsony hőmérséklete és kis sűrűsége miatt kicsi a molekulák ütközési frekvenciája és ezért a kémiai reakciók is lassúak. A semleges atomok vagy molekulák között a legtöbb ütközéses kémiai reakció sebességi állandója ( $k$ ) Arrhenius törvényét követi, amelyben  $E_a$  a reakció aktiválási energiája,  $k$  a Boltzmann állandó és  $T$  a hőmérséklet. Ez az összefüggés kizárja az összes olyan reakciót, melyhez nagy aktiválási energia szükséges, mivel  $T \sim 10 \text{ K}$ ,  $E_a \gg kT$  így az exponens nagy negatív érték és a reakciók sebessége igen lassú.

$$k = A(T)e^{-(E_a/kT)}$$

Néhány csillagközi felhőkben észlelt molekula						
atom						
2	CO	HCL	H <sub>2</sub>	SiO	NaCl	OH <sup>+</sup>
3	HCN	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
4	H <sub>2</sub> CO	NH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
5	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCOOH	CH <sub>4</sub>			
6	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> SH			
8	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>2</sub> CCHCN				
9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN				
10	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> COOH					
> 12	C <sub>60</sub>					

Jelenleg több mint 160 különböző 2-16 atomos molekulát vagy molekula-iont észleltek a csillagászok a galaxisok közötti térben kialakult felhőkben. A csillagközi felhőkben észlelt molekulák listája megtekinthető a Kölni Egyetem Fizika Tanszékének honlapján. Ezek közül néhány biogenikus H, C, O, N, S elemeket tartalmazó molekulát a táblázat tüntet fel. Köztük van a szénmonoxid, széndioxid, hidrogénecianid, víz, kénhidrogén, ammónia, hangyasav, metán, acetonitril, metanol, metántiol, ecetsav, az etilalkohol és a glicin is.

A gigantikus molekuláris felhők sűrűbb részeiben is, ahol a részecskeszám sűrűség  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ , az atomok vagy molekulák ütközési frekvenciája  $5 \times 10^{-4} \text{ mp}^{-1}$ , azaz közelítőleg másfélóránként történik egy ütközés. A ritkább tartományokban ez az idő hetekre vagy még hosszabbra is megnőhet. Emiatt az ütközéses kémiai reakciók a csillagközi térben igen lassúak a földi viszonyokhoz képest. Mivel azonban a gigantikus molekuláris felhők élettartama  $10-100$  millió év, ezért komplex kémia reakciók létrejötte sem kizárt a csillagközi felhőkben. Bár két ütközés között eltelt idő hosszú a földi viszonyok szerint, az óránként vagy hetenként lejátszódó ütközésen alapuló kémia csillagászati értelemben még mindig gyors.

Az igen kicsi ütközési frekvenciák fontos következménnyel járnak a csil-



lagközi felhőkben keletkező molekulák típusára nézve is. A több mint 160 molekulát ismertető táblázatból kitévük, hogy a Földön megszokott molekuláris stabilitás elvei, nem reaktív környezetben nem érvényesek. A szén nem mind a négy kötéseivel vesz részt a kémiai részecskékben, szabadgyökök, energikus molekuláris ionok is keletkeznek. A többatomos szénvegyületek telítetlenek, kettős illetve hármas kötésekkel és elágazó láncokkal. Sok közülük rögtön elreagálna, a földi viszonyok között.

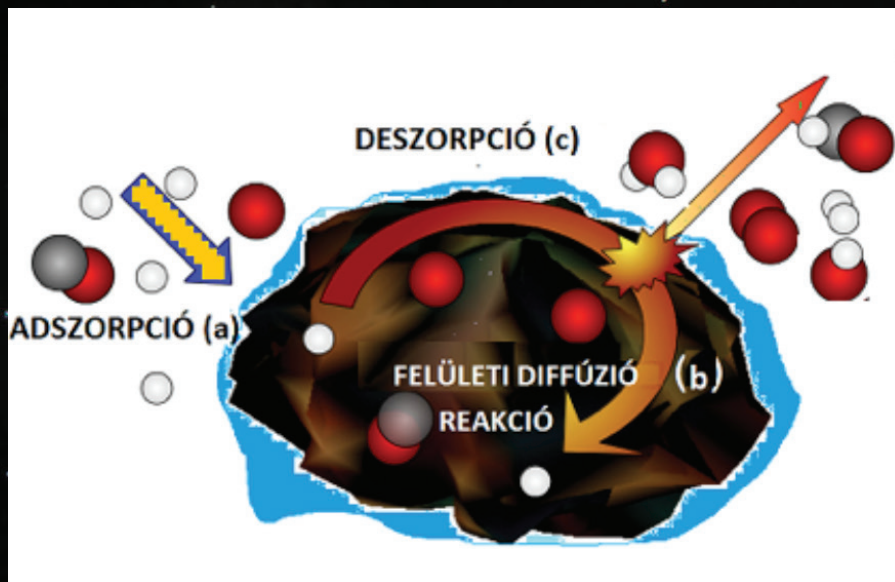
## SZABADGYÖKÖK

A szabadgyökök olyan oxigén-, nitrogén-, kén- vagy szénközpontú molekulák vagy molekula fragmensek, amelyek külső elektronpályájukon egyedülálló, párosítatlan elektront tartalmaznak, emiatt igen fokozott a reakciókészségük és nagyon gyorsan kémiai reakcióba lépnek más vegyületekkel elektronnyerés céljából.

Molekulák és szilárd szemcsék keletkeznek csillagok robbanásakor is (szupernóva) és az ilyenkor fellépő anyagáramlás hatására a csillagközi térbe jutnak. Ebből arra következtethetnénk, hogy a csillagközi tér felhőinek molekulái és szilárd szemcséi csillagmaradványok. A következtetés nem pontos, legalább is a kisebb tömegű molekulákat illetően, mivel a térben közel a csillagokhoz, az ultraibolya sugárzás eléggé intenzív ahhoz, hogy viszonylag rövid időn belül (~100-200 év) a kis molekulák disszociációt szenvedjenek. Így, bár a csillagokból molekulák és szemcsés anyag is jut a csillagközi térbe, a gázokból álló anyag kialakulásakor elsősorban semleges és ionizált atomokból áll. Ezért az észlelhető molekulák zöme, a felhőkben kell keletkezzen. A zord körülmények között olyan kémiai reakciók játszódhatnak le, amelyekhez vagy nem szükséges aktiválási energia (szabad gyökök) vagy csak kis energia szükséges. Ilyen reakciók a porszemcsék felületén megvalósuló heterogén katalitikus reakciók és a gázfázisú ion-molekula reakciók.

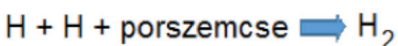
## HETEROGÉN KATALITIKUS REAKCIÓK

A heterogén katalitikus reakciók során az első lépésben a reaktánsok kemisorpcióval vagy fizikai adszorpcióval adszorbeálódnak gáz- vagy folyadékfázisból a szilárd katalizátor felszínére, ott felületi diffúzió során reakcióba lépnek és végezetül a reakciótermékek leválnak a felületről és visszajutnak a gázfázisba. Az adszorpció hajtóereje a felületi szabadenergia. A felületen lévő atomok koordinációs száma kisebb a tömbi fázisban lévőkénél, ezért a felületi atomokra befelé irányuló eredő erő hat. Ez nagyfelületű anyagokon, mint például a porózus porszemcséken jelentős felületi szabadenergiát hoz létre, amely csökkenti a kémiai reakciókhoz szükséges aktiválási energiát.



## Felületi kémiai reakciók

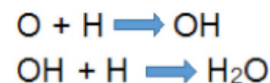
Emlékezzünk, hogy a csillagközi anyag 1%-a szemcsés szilárd részecskékből áll. A részecskék nagy fajlagos felülete helyszínt biztosít a kémiai reakcióknak. Az egyik legfontosabb felületi kémiai reakció eredménye a csillagközi felhőkben leggyakrabban előforduló hidrogén molekula képződése. A szilikát magú vízjéggel borított porrészecske felületére adszorbeált H atom felületi diffúziója közben találkozik egy hasonlóan adszorbeált H atommal, molekulává alakul és leválik a felületről a reakcióhő vagy a kinetikus energia hatására (adszorpció, diffúzió, reakció, deszorpció).



A molekuláris hidrogén nem az egyedüli molekula, amelynek képződé-

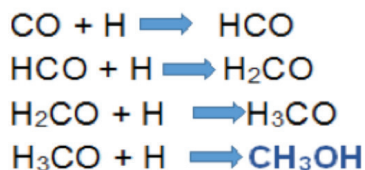
sét a szilikát porszemcsék katalizálják. Ha a felületükön diffundáló hidrogén atom más adszorbeált nehezebb atomokkal (például O, C, N) találkozik, CO, OH, CH, illetve NH szabadgyökök képződnek. A gyökök további hidrogénezése vezet víz, metán és ammónia szintéziséhez (a szabadgyökök reakciói nem igényelnek aktivációs energiát). Ilyen reakciómechanizmust követ a vízmolekula és a metanol molekula szintézise is a porszemcsék felületén.

A vízmolekula szintézise: a szemcsé felületén adszorbeált hidrogén atom és oxigén atom diffúzióval közel kerül egymáshoz. Először hidroxil gyök, majd további hidrogénezés során vízjég keletkezik.



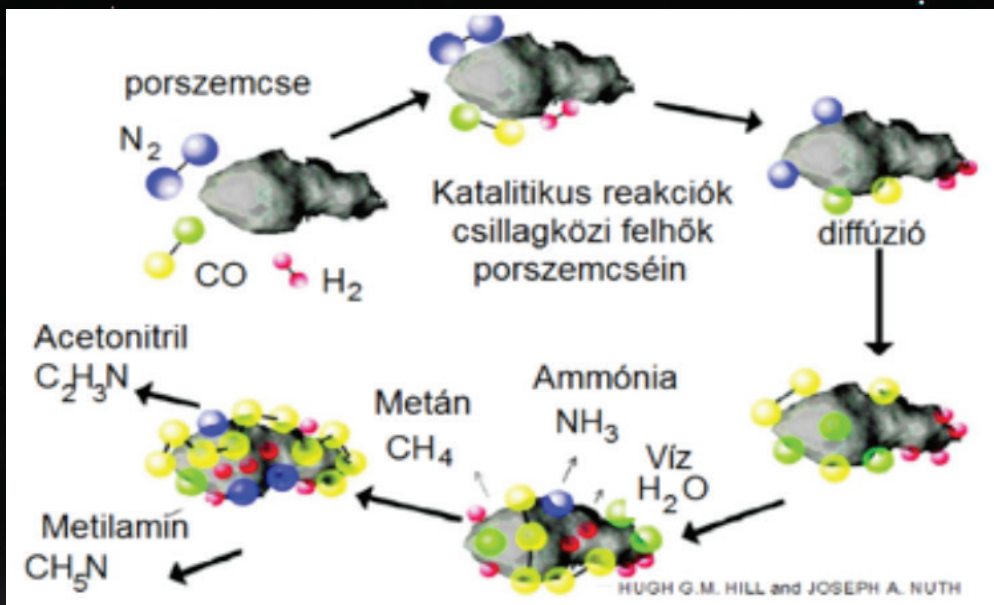
# A CSILLAGKÖZI TÉR KÉMIAJA

Hasonlóan keletkezik metanol is szénmonoxid többlecsős hidrogénezésével.

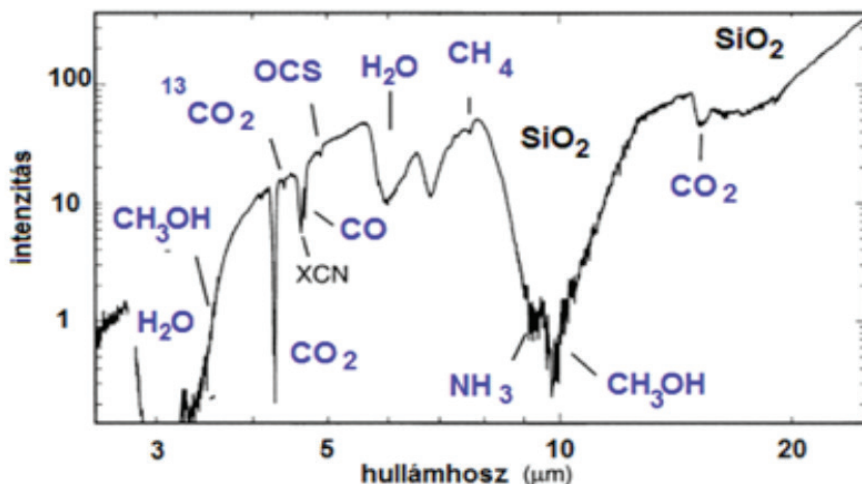


## Gázfázisú kémiai reakciók

Nem minden kémiai reakcióhoz tartozik aktiválási energia. Például atomok, szabadgyökök (C vagy CN) és stabil neutrális species közötti exotermikus reakciók alig függenek a hőmérséklettől és igen gyorsak még alacsony hőmérsékleten (10 K) is. A felhők kémiájában fontosabb szerep jut a pozitív ionok és semleges molekulák közötti exotermikus reakcióknak. Ilyen reakciók sebessége 10-100-szor gyorsabb, mint aktiválási energiát igénylő semleges-semleges reakcióké. Érdekes tény, hogy poláris molekulák és ionok közötti exoterm reakciók sebessége rohamosan növekszik a hőmérséklet csökkenésével.



Egy csillagközi porfelhő infravörös spektruma



A diffúz felhőkben az ultraibolya sugárzás hatására fotoionizációval ionok keletkeznek. A fotoionizáció gyakori esemény csillagok közelében, azonban a molekuláris felhőkben a hidrogén nagy sűrűsége miatt az UV sugárzás nem képes a felhő mélyére hatolni. A keletkező infravörös fény pedig kis energiájú az ionizációhoz. Ezért az ilyen felhők atomjait ionizáló sugárzás szerepét a nagy energiás kozmikus sugárzás veszi át. A kozmikus sugárzás a csillagok által kibocsájtott nagy kinetikus energiájú részecske sugárzás, 84 %-a proton, 14 %-a alfa részecske, 2%-a nehezebb magokból és elektronból áll.

A hidrogén után a trihidrogén–



molekulaion  $\text{H}_3^+$ , a csillagközi térben az egyik leggyakrabban szintetizált molekula, bár extrém nagy reaktivitása miatt egyensúlyi koncentrációja kicsi. A  $\text{H}_3^+$  erős sav (proton donor) és számos komplex molekulára vezető ion-molekula reakció kiinduló reaktánsa. Mind a sűrű gigantikus molekuláris felhők, mind a diffúz csillagközi felhők jelentős molekulaionja.

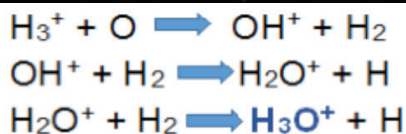
A trihidrogén kation a kozmikus sugárzás által ionizált hidrogén molekulaion  $\text{H}_2^+$  és a hidrogén molekula reakciójának reakcióterméke.



A reakció exoterm, jelentős 164 kJ/mol energia szabadul fel a reakció során.  $\text{H}_3^+$  nem csak a csillagközi felhők egyik leggyakrabban molekulaionja, de centrális szerepe a csillagközi tér egész kémiájában. Mivel a  $\text{H}_3^+$  proton donor, számos töltéscserével járó ion-semleges molekula reakciót indít el.



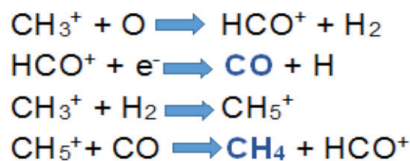
Ilyen típusú ion-molekula reakció-sor szintetizálja a szintén nagyon reaktív  $\text{H}_3\text{O}^+$  hidroxónium-iont.



Hidroxónium-ionból elektronbefogással keletkezik a vízmolekula, az Univerzum másik gyakori molekulája.



Hasonló úton keletkezik a szénmonoxid és a metán molekula is.



Az atomok, molekulák protonálása nélkül, a molekulák szintézise jóval lassabban menne végbe a csillagközi felhőkben.

Az előzőekben a csillagközi tér egyszerű molekuláinak szintézisét tekintettük át. Az elmúlt évtizedekben számos komplex molekula reakciómechanizmusára is fény derült. A csillagközi

tér kémiájával az asztrokémia foglalkozik. Az asztrokémiai reakciók felderítését földi laboratóriumi kísérletek is segítik. A kutatók a csillagközi tér körülményeit laboratóriumokban megvalósítva, ma már kísérleti úton is tanulmányozzák a molekulák szintézisének reakcióútjait.

Pálinkás Gábor



## IRODALOM

Irodalom

Eric Herbst, *The chemistry of interstellar space*

*The molecular universe*

Helen J Fraser, Martin R S McCoustra, David

A Williams



# A MOLEKULÁKTÓL a szupramolekuláig

II.  
rész

A természetes molekuláris építkezés technológiájából már számos megoldást és építőelemet megismertünk, sőt magunk is elő tudunk állítani jó néhányat közülük. Az ismeretek birtokában az elmúlt évtizedekben kialakult a racionális molekuláris építészet tudománya, és megkezdődött az építkezés. Vizsgáljuk meg, mi szükséges egy építmény tervezett építéséhez!

**M**inden építménynek funkciója van, amelynek ellátásához stabilitással és szerkezettel kell rendelkeznie, amit építőelemeinek stabilis kötéseivel ér el. Mindnyájan csodáljuk a katedrálisok szemet gyönyörködtető tartóoszlopait, íveit, térkitöltő elemeit, amelyeknek az esztétikai élmény nyújtása mellett fontos statikai feladatuk van.

Az építőelemek lineárisak vagy íveltek. A térbeli építkezés meghatározott hajlásszögű, úgynevezett sarokelemek meglétét is igényli. Nagyon fontos szerepe van az építmények szimmetriájának, nemcsak esztéti-

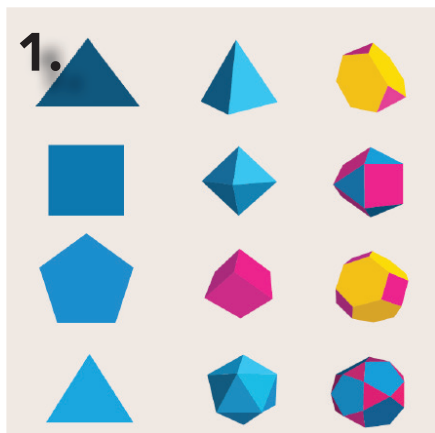
„  
Miért előnyösebb az  
önszerveződés során a  
magasabb fokú  
szimmetriával rendelkező  
szerkezetek kialakulása,  
mint az összes többi  
lehetséges elrendeződés?

„



kai, hanem statikai szempontból is.

Molekuláris építmények tervezésénél is szükségünk van építőelemekre, lineáris térkitöltőkre és a sarok feladatát betöltő elemekre, melyek szintézissel, kovalens kémiai kötéssel jönnek létre. A kötést az elemek között intermolekuláris kölcsönhatások, a hidrogénkötés és a fémese kötések fogják biztosítani. Ezért az elemeknek a feladatuk által megjelölt szerkezeti helyen - egy, kettő vagy több ponton - ilyen kötések képzésére képes csoportokkal kell rendelkezniük. Az építkezés technológiáját a molekulák önszerveződésének jelenségére alapozhatjuk.

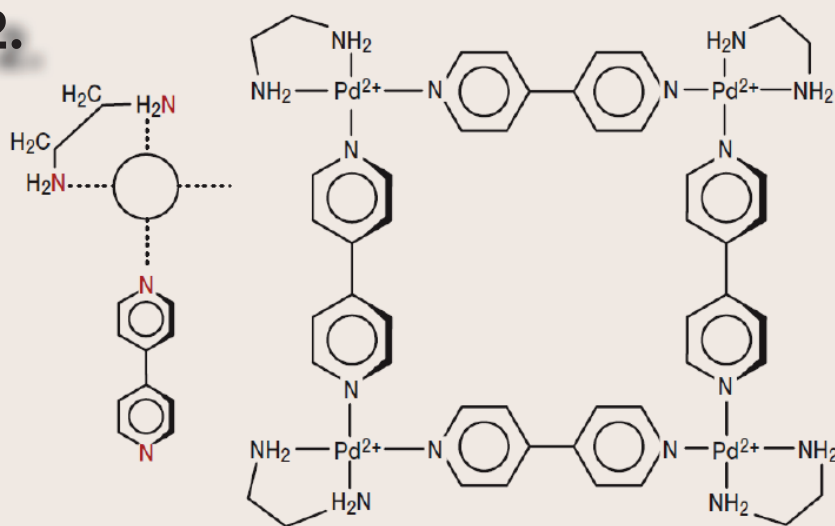


Nézzük meg, milyen építőelemekre van szükségünk, ha szabályos síkbeli alakzatok, vagy például a platóni testek vagy ezek csonkolt változatainak mintázatával és szimmetriájával rendelkező molekulahalmazokat szeretnénk felépíteni! (1.kép)

Látható, hogy ezek mindegyike három vagy több éllel - lineáris elemmel (L) - és kettő, három vagy négy éllel - lineáris elemmel - összefogó csúccsal - anguláris sarokelemmel (A) - rendelkezik. Például egy háromszög három kétpontos 600-os sarokelemet és három kétpontos lineáris elemet igényel ( $A_3^2L_3^2$ ). Négy 90°-os kétpontos sarokelem és négy kétpontos lineáris elem négyzetet ( $A_4^2L_4^2$ ), nyolc hárompontos sarokelem, 12 kétpontos lineáris elemmel kockát fog eredményezni ( $A_6^3L_{12}^2$ ).

A molekuláris négyzetet először Fujita japán kémikus szintetizálta 1990-ben. Lineáris kétpontos térkitöltő elemnek a

2.



4,4' bipiridil-molekulát használta fel. A molekula két bipiridil-gyűrűje lineáris, egy-egy nitrogénatom van a molekula tengelyének végpontjaiban. (2. kép)

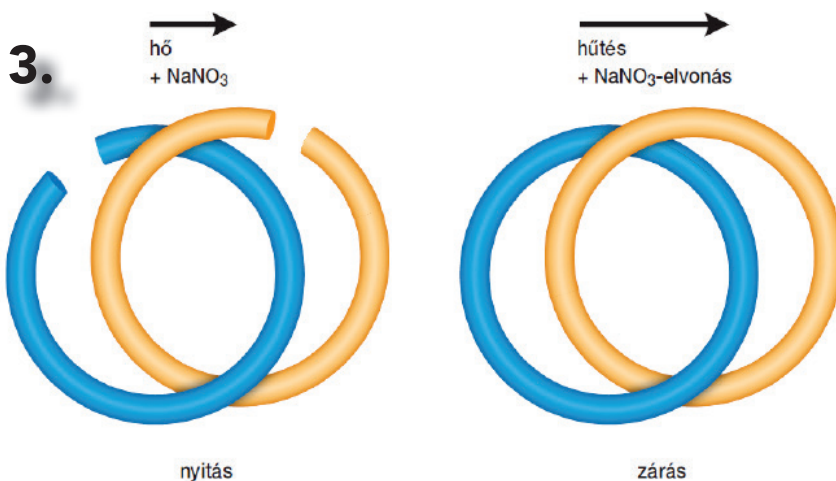
Kétpontos sarokelemként etiléndiamin-palládium-komplexet készített. A fémek az etiléndiamin nitrogénatomjaival koordinációs kötést képeznek, leárnyékolják a fém körüli két síknyegvedet. A négyzet elkészítése egyszerű volt. Etiléndiamin-palládium-nitrátot és ekvivalens mennyiségű bipiridil-vegyületet metanol-víz elegyben feloldva, 10 percig szobahőmérsékleten lassan keverve, az oldatból csapadék válik ki, amelynek kémiai analízise és NMR vizsgálata igazolta az önszerveződéssel keletkezett sík, négyzet alakú molekula létrejöttét. A szintetizált négyzet alakú molekula gazdamolekulaként viselkedik aromás vendégmolekulák - mint például a naftalin - számára.

Az első négyzet alakú molekulát továbbiak követték. Hosszabb, különböző módon szubsztituált áthidaló elemeket és bonyolultabb sarokelemeket felhasználva négyzet, téglalap és háromszög alakú molekulák készültek. Sarokelemnek platínát, titánt, nikkelt és rézatomokat is használtak. Érdekes kérdés, hogy a molekula szerkezetének kialakulása mikor történik meg. Létrejön-e a végleges szerkezetük már az oldatban, vagy csak a kristályszerkezet kialakulásakor történik ez meg? Kristálytát oldószerben feloldva és szer-

kezetét oldatfázisban röntgendiffrakcióval és NMR mérésekkel vizsgálva kimutatható, hogy a molekulahalmaz váza oldatban is téglalap alakú, tehát elemei nem disszociálnak.

Peter Stang és munkatársai (Salt-Lake City Egyetem) a fémek két síknyegvedben történő árnyékolásához koronaétereket és porfirin-származékokat is felhasználtak. 120 fokos sarokelemet használva, a fém körül három síknyegvedet leárnyékolva molekuláris hatszöget is állítottak elő. A ciklusos molekulák üregei kisméretű vendégmolekulák tárolását teszik lehetővé. Az oldalakon vagy sarokpontokhoz kapcsolódva további ciklikus motívumok - például koronaéter-, ciklodextrin- vagy porfirinmolekulák - aktív centrumai lehetnek, amelyek elősegítik további, harmadlagos szerkezetek önszerveződéssel történő kialakulását, a biomolekulákéhoz hasonlóan.

Az előzőekben bemutatott reakciók talán egyszerűnek tűnnek, el kell azonban mondani, hogy ezen molekulák szintéziséhez számos technikai körülmény biztosítására, a reakció közben tartására van szükség. Fontos tényező a megfelelő oldószer, a pH és a hőmérséklet kiválasztása. Meghatározó szerepe van a sarokkapcsolatokhoz kiválasztott fémnek is. Például a platina > palládium > ruténium sorrendben növekszik a kialakuló szerkezet stabilitása. Ezeknek a technikai részleteknek az



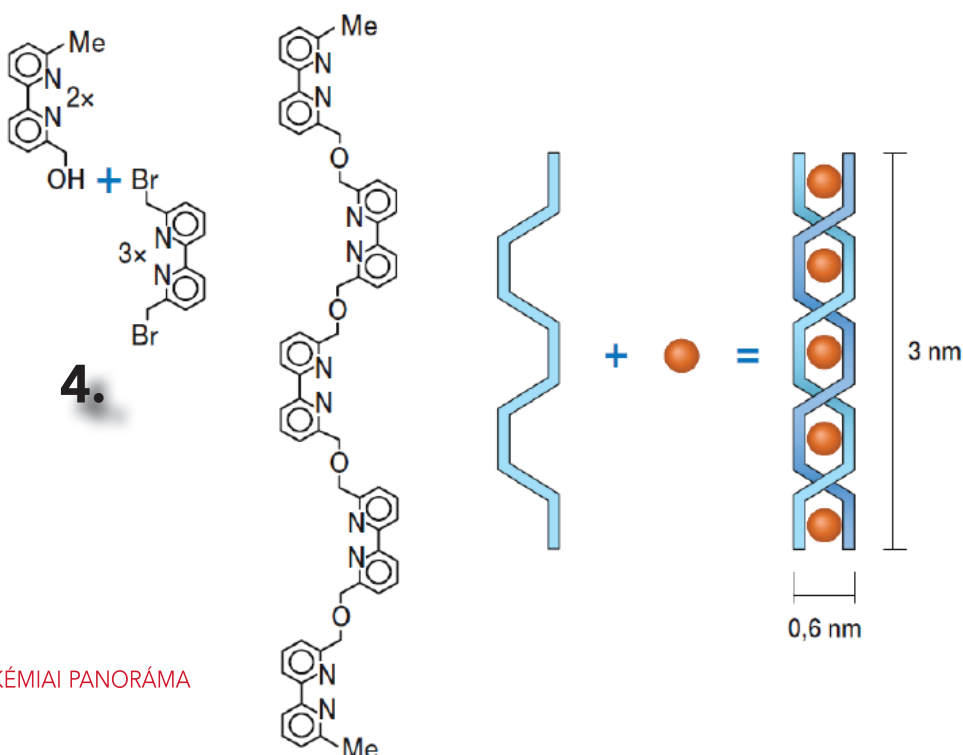
ismeretében azonban az építőelemek arányának (sztöchiometria) pontos betartásával az önszerveződés létrejön, kialakulnak a várt molekulák. A komponensek önszerveződése nem mindig megy végbe gyorsan. Néha órákra, néha napokra van szükség, amíg felismerik egymáshoz illeszkedésük energetikailag kedvező pontjait.

A szerkezetek körülményektől függő stabilitása érdekes jelenséget eredményez. A gyengébb platina-nitrogén kötés, a hőmérséklet és az oldat anion-koncentrációjának növelésével felbomlik, disszociál, elvonva a feleslegben jelenlevő anionokat, majd az oldatot ismét lehűtve visszaalakul. Ez azt eredményezi, hogy a magasabb hőmérsékleten kinyílt ciklusok, téglalapok vagy háromszögek átkulcsolódnak, majd lehűtve így is maradnak. (N. Takeda és munkatársai, Nature 1999). (3. kép)

A molekulák egyes kovalens kötések körüli forgási szabadsága lehetőséget nyújt csavarszerkezet, sőt kettős és hármas csavarszerkezet mesterséges kialakítására is. Jean-Marie Lehn és munkatársai már 1987-ben OH- és Br- 2-bipiridin molekulákkal oligobipiridin flexibilis szálakat állítottak elő. A szál flexibilitását a bipiridin-egységeket összekötő oxigének körüli szabad elforgás eredményezte. Réz(I)-ionok jelenlétében a szál megcsavarodik és két szállal a fémionok körül szabályos kettős csavar alakul ki. Minden kation két bipiridin-egységet koordinál

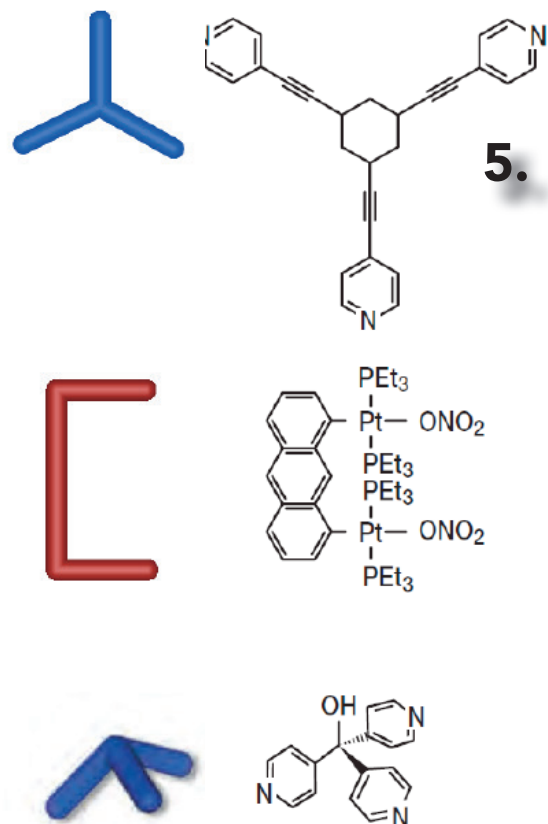
tetraédes elrendeződésben. A nanoméretű kettős hélix 3 nm hosszú és 0,6 nm az átmérője. (4. kép)

Vajon mi az oka annak, hogy az önszerveződés előnyben részesíti makrociklusos szerkezetek kialakulását a lineáris szerkezettel szemben. Továbbá mi hajtja a bipiridin-szállakat, hogy kettős csavart alkossanak a rézionok körül? Miért előnyösebb az önszerveződés során a magasabb fokú szimmetriával rendelkező szerkezetek kialakulása, mint az összes többi lehetséges elrendeződés?



Ennek oka az, hogy az energia minimalizálásának igénye a zárt ciklusok és spirális szerkezetek kialakulásának kedvez, mivel ezek kialakulása esetén egy építőelemre fajlagosan több energetikailag kedvező kötés jut, mint az azonos számú elemből álló lineáris szerkezet esetében. A zárt ciklusok elemeinek számát pedig a legkisebb entrópia növekedés igénye minimalizálja. A makrociklusos szerkezet kialakulásakor a komponensek szabadsági fokainak száma csökken. A csökkentéshez szükséges energia a minimális számú komponenssel kialakuló ciklus esetben lesz a legkisebb. Az említett okok teszik lehetővé háromdimenziós szerkezetek létrehozását is. A 90-es években sikeresen szintetizáltak tetraédes és oktaédes szimmetriájú molekulahalmazokat. 1998-ban Roche és munkatársai molekuláris kockát szintetizáltak, 8 hárompontos sarokelemből és 12 lineáris bipiridin elemből. Eredményüket leíró közleményük első mondata a következő volt: a nyolc oktaédes fém "sarok" és 12 lineáris "él" egy lépésben szupramolekuláris kockát alakított ki. A fém ruténium volt, amelyet három oktaédes irányban egy kisebb ligandummal leárnyékolnak.

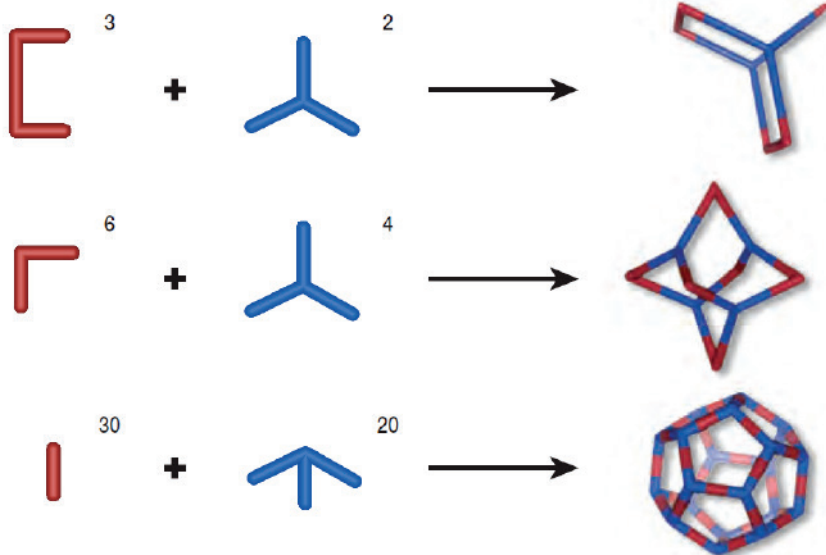
Ma már a szupramolekuláris szerkeze-



tek szintézise mesterséggé vált. Megfelelő szerkezettel és funkciós csoportokkal rendelkező építőelemekből a legkülönbözőbb szimmetriájú térbeli mintázat szintetizálható.

Illusztratív példája az elmondottaknak a Peter Stang laboratóriumában szintetizált molekuláris trigonális prizma, csontkolt tetraéder és dodekaéder is.

Látható, hogy a speciális térszerkezetű molekulák nagy belső térrel rendelkeznek, amely ionok és kisebb molekulák tárolását teszi lehetővé. A kémia ma már képes mesterséges úton a biomolekulákra jellemző molekuláris kapszulákat, tárolókat vagy csavarszerkezeteket előállítani. A kémia új iránya több más területen is biztató eredményekre vezetett. Az egyik ilyen terület a DNS-molekulától elesett molekuláris másolás mesterséges megvalósítása. Julius Rebek a Massachusettsi Technológiai Intézet munkatársa szintetizált olyan két-két kölcsönhatási centrummal rendelkező X és Y molekulát, melyekből kialakuló XY molekulahalmazok gyor-



Molekuláris építőelemek (Peter Stang ábrái)

sítják, katalizálják további XY halmazok kialakulását. Ez még nem a DNS-molekulánál megfigyelhető igazi molekuláris másolás vagy klónozás, de mindenestre már megközelíti azt. (5. kép)

Ma még beláthatatlan azoknak a kutatásoknak a jelentősége, melyek a molekuláris kapcsolók, molekuláris gépezetek előállítása területén folynak. Kapcsolókkal az élet számos területén találkozhatunk. Szerepük van áramköreinkben, számítógépeink memóriájában, kapcsoló a víz-csap és a vasúti váltó is. Az egyszerű kapcsoló kétállású. A kapcsolás hatására az eszköz igen vagy nem választ ad. Bizonyos szerves molekulák megváltoztatják szerkezetüket és elektromos tulajdonságaikat kémiai, elektromos vagy optikai hatásra. A változás általában elektrokémia választ vagy fényemissziót eredményez. Ha a választ fényel gerjesztettük, akkor a kisugárzott fény hullámhossza általában különbözik a változást gerjesztő fény hullámhosszától. A változás általában visszafordítható, ha megszüntetjük a létrehozó hatást, vagyis ezek a molekulák kapcsolóként működnek. A világ számos területén intenzív kutatások folynak ilyen molekuláris kapcsolók szintézisére. A kutatók számos eredményt értek el igen-nem, illetve és-vagy kapcsolatból álló, összetett logikai feladatokat megoldó molekulá-

ris kapcsolórendszerek előállításában. Gondoljunk csak meg: elindultunk a molekuláris számítógép megvalósítása felé!

A kémia hozzájárulása a tudomány modern értelmezéséhez szinte felbecsülhetetlen. Az elmúlt században elvitathatatlan volt a szerepe a természetes anyagok izolálásában, szerkezetük meghatározásában, majd a kémiai szintézis módszereit művészetté fejlesztve, azok szintetikus előállításában. Századunkban új perspektívát nyitott a kémia előtt a másodlagos és harmadlagos szerkezettel rendelkező molekuláris halmazok, szupramolekulák tervezett kémiai szintézisének lehetősége, a "molekulamérnökség" kialakulása.

Izgalmas kérdés, hogy vajon eléri-e a tudomány azt a fejlettséget, amely lehetővé teszi élő anyag létrehozását szintetikus kémiai úton felépített molekulahalmazok segítségével? A kérdés természetesen több más tudományterületet is érint, megvitatása külön dolgozatot érdemelne. Egy biztos: a szupramolekuláris kémia fejlődése jelentősen hozzájárulhat az élet eredetének megértéséhez a prebiotikus kémia törvényszerűségeinek feltárásához.

**Kálmán Erika**

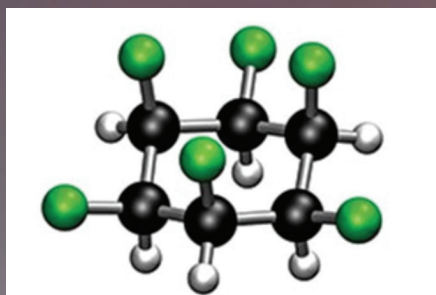
2004. november 15-én a Mindentudás Egyetemén elhangzott előadásának kivonata

# MOLEKULÁK címlapon

A Time magazin címlapra tett „Az Év Embere” mintájára 1989-ben bevezették „Az Év Molekulája” elismerést, ami kémiai eredményekre fókuszált. A Science folyóirat azonban kiterjesztette a kitüntetést a többi tudományra is „Az Év áttörése” címmel. A 2015. évre bejelentett áttörések között azonban egyetlen molekula sem szerepel. Ezt a hiányt az amerikai kémiai technológiai folyóirat, a Chemical & Engineering News pótolta a „2015-ben Címlapra Került Molekulák” megjelölésével.

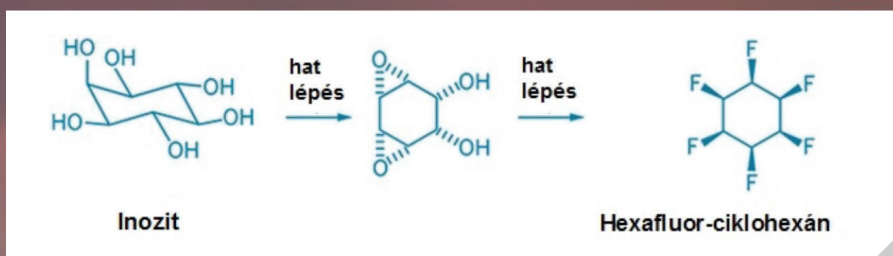
A 2015-ben címlapsztoriká előlépett molekulák közül adunk közre néhányat az alábbiakban.

## 1. Rekord-polaritású molekula



A hexafluor-ciklohexán mind-cis izomerje

A St Andrews Egyetem vegyészei előállították az 1,2,3,4,5,6-hexafluor-ciklohexán mind-cis izomerjét, egy kristá-



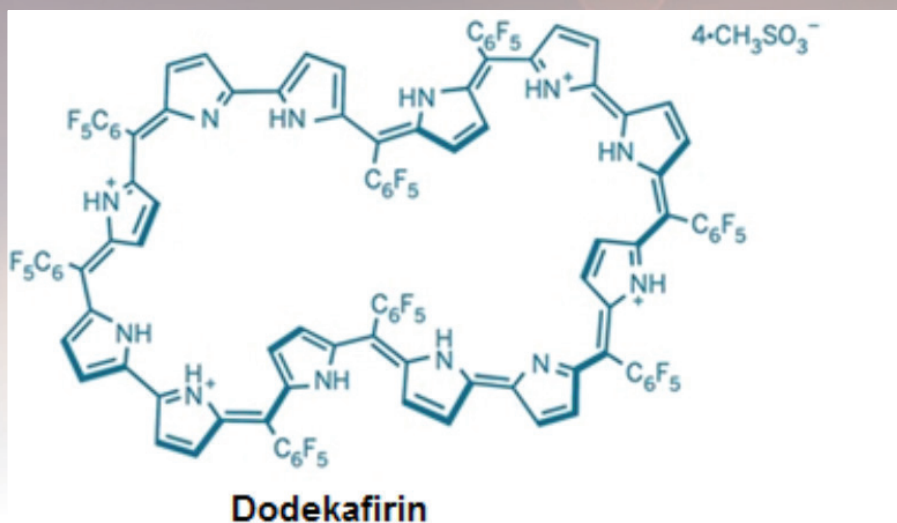
lyos gyűrűs molekulát, amelyben mind a hat fluor a gyűrűtől felfelé, és mind a hat hidrogén a gyűrűtől lefelé irányul. David O'Hagan, Neil Keddie és munkatársai eredménye a molekula legnagyobb energiájú sztereoizomerje, ami nagy dipolmomentuma (6,2 D) miatt a létező legnagyobb polaritású nem-ionos alifás

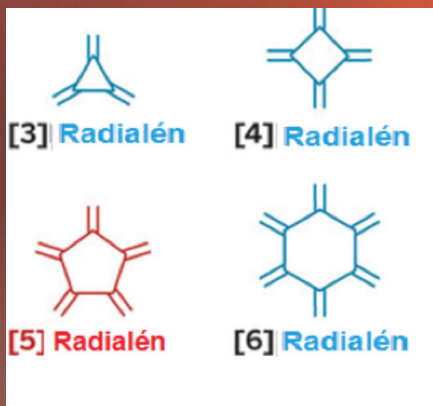
molekula (Nat. Chem. 2015, DOI: 10.1038/nchem.2232).

A megtévesztően egyszerű szerkezethez 9 lehetséges izomer tartozik, amelyek 15 különböző konformációt vehetnek fel. A vegyületet bonyolult 12-lépéses szintézissel dianhidro-inoziton keresztül állították elő.

## 2. Nagy aromaticitású óriás-porfirin

A porfirin gyűrűben a szokásos 4-ről 12-re növelve a pirrol csoportok számát, egy kutatócsoport Dongho Kim (Yonsei Egyetem) és Atsuhiko Osuka (Kyoto Egyetem) vezetésével előállította a dodekafirint, ami 50  $\pi$ -elektront tartalmaz és a legnagyobb aromás molekula amit máig ismerünk (Chem. Eur. J. 2015, DOI: 10.1002/chem.201500650). A vegyület túlszárnyalja a korábbi csúscsúrtató 46  $\pi$ -elektron tartalmú dekaafirint, amit ugyanezek a kutatók állítottak elő.





### 3. [5]Radialén a hiányzó szénhidrogén

A radialének a gyűrűs szénhidrogének különleges csillag alakú csoportja, amelyekben minden gyűrűs szénatomról ketős kötések állnak ki a gyűrűkből.

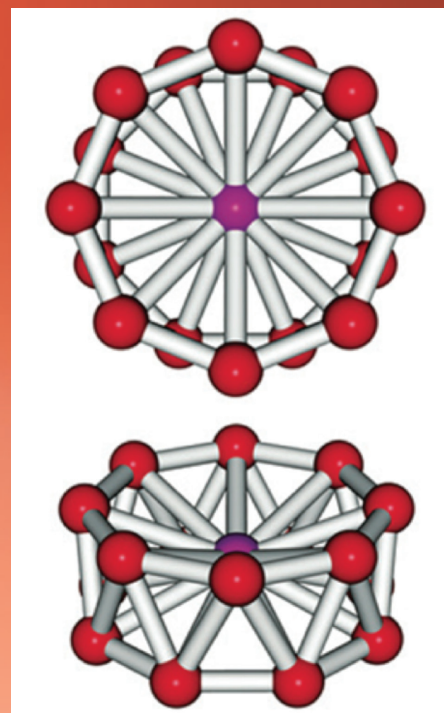
Korábban elkészültek a 3-, 4- és 6-tagú gyűrűs változatok, de az 5-ös gyűrűt sosem tudták előállítani, mert túlságosan instabilis volt. Egy ausztrál kutatócsoport: Emily G. Mackay és Michael S. Sterburn (Australian National University) és Michael Paddon-Row (University of New South Wales) részvételével olyan szintetikus stratégiát dolgozott ki, amellyel először sikerült szintetizálni a hiányzó 5-tagú származékot.

### 5. Nagyon erősen redukáló szerves reagens

Kivételesen nagy negatív redox potenciálú szerves elektrondonor molekulák hasznos reagensok a hagyományos fém-alapú redukálószeres kiegészítésében, vagy helyettesítésében. John A. Murphy (University of Strathclyde) és C. Adam Dyker (University of New Brunswick) kutatócsoportjai előállították a tetra(iminofoszfórano)-szubsztituált biszpiridinylidént, amely record nagyságú,  $-1,70$  V értékű redoxpotenciálú redukálószer. Ez messze meghaladja az eddigi csúcst ( $-0,2$  V, Angew. Chem.

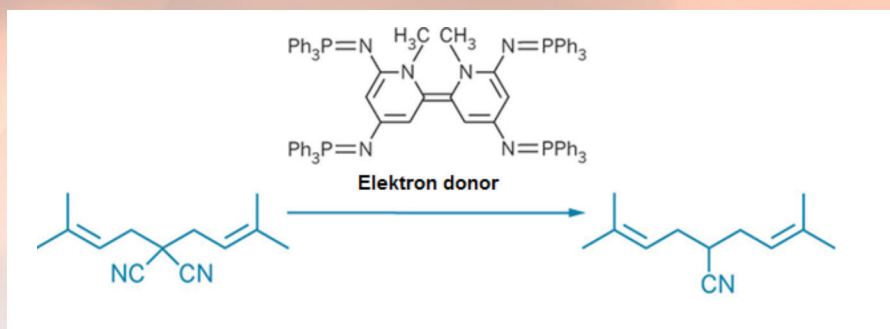
### 4. Kobalt-bór molekuláris dob a koordinációs record képviselője

A különleges  $\text{CoB}_{16}$  komplex tartja a legnagyobb, molekulán belüli koordinációs szám csúcst. A dob-alakú szendvics-komplexet gázfázisban hozták létre Alexander I. Boldyrev (Utah State University) és Lai-Sheng Wang (Brown University) kutatócsoportjai. A két B8 gyűrűt a központi kobalt atom 16 kötéssel rögzíti, ami a fém-atom elérhető atompályáinak elméletileg maximális értéke (Nat. Commun. 2015, DOI: 10.1038/ncomms9654). A molekuláris dob úgy készült, hogy egyszerű kobalt-bór komplexet lézersugárral elpárologtattak, a létrejövő  $\text{CoB}_{16}$  molekulákat izolálták a termék keverékből és spektroszkópiai valamint számítási módszerekkel analizálták.



$\text{CoB}_{16}$  komplex

Rekord-polaritású molekulától a nagyon erősen redukáló szerves reagensig.



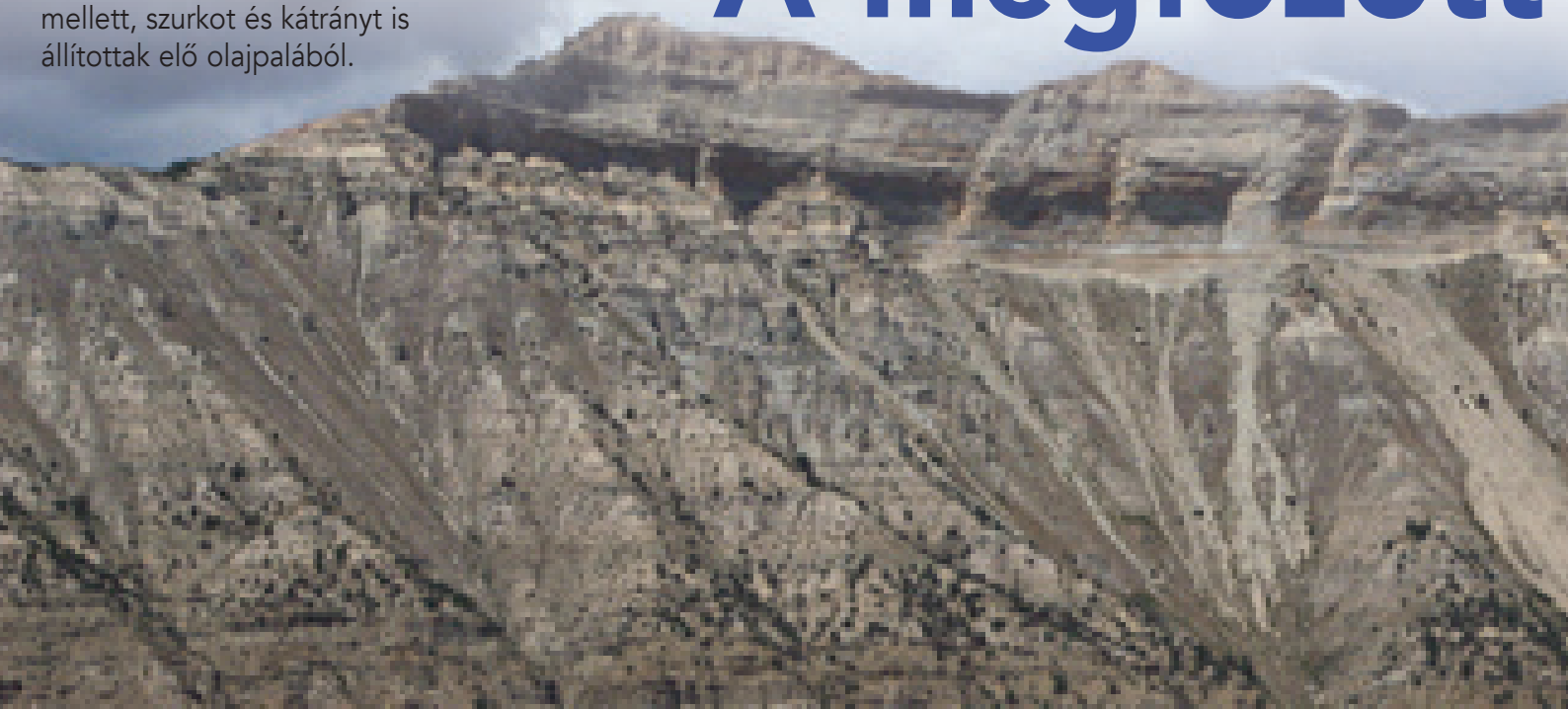
Int. Ed. 2015, DOI: 10.1002/anie.201505378). A két-elektron donor molekula több grammos méretű reakcióban használható és az első reagens, ami képes

malonitril származékok (lásd ábra) és sulfonamidok redukálására fényvel való gerjesztés nélkül.

Simonyi Miklós

A palaolaj előállítását már a középkorban ismerték. A XVII. században az itáliai Modena utcáit már az olajos palából kinyert olajjal világították ki. Nagy-Britanniában az olaj mellett, szurkot és kátrányt is állítottak elő olajpalából.

# A megfőzött



A kőolaj még napjainkban is a legfőbb energiahordozónak számít. A világtermelés hozzávetőlegesen 3 milliárd tonna/év. A rendelkezésre álló készletekre vonatkozó becslések szerint a kőolajkészletek évszázadunkban kimerülnek. A kőolaj és földgáz szénhidrogén molekulákból áll, de tartalmazhat néhány százaléknyi nitrogént, oxigént és ként is. A földgáz csak kisebb, mint 5 szénatomú paraffinokat, metánt, etánt, propánt és butánt tartalmaz. A tisztán metánból álló földgázt száraz gáznak, a 2-4 szénatomszámú paraffinokat is tartalmazó gázt nedves gáznak nevezik. A kőolaj 5-14 szénatomszámú paraffinokat és egyéb szénhidrogén molekulákat tartalmaz. A 14 szénatomot meghaladó paraffinok esetében a kőolaj aszfaltszerű, majdnem szilárd anyaggá válik.

A kőolaj- és földgázképződés alapját az elhalt élőlények szerves anyaga képzí. A folyamat során, a magas fehérjetartalmú algák vagy az állatok tengerfenékre süllyedő elhalt anyagának fehérje-, zsír- és szénhidrát-molekulái a megnövekedett

hőmérséklet ( $> 60^{\circ}\text{C}$ ) és nyomásviszonyok mellett, oxigénszegény környezetben telített és telítetlen szénhidrogén-molekulákká alakulnak. A reduktív üledékképződés során a szerves anyag nem oxidálódik el. A szerves anyag betemetődésével rothadó iszap jön létre, amely sötétszürke bitumenes közetté, a kőolaj és földgáz anyaközetévé alakul. A szerves anyag átalakulása a földtörténeti idők során, három fő szakaszban történik.

Az első szakaszban (diagenézis) polimer képződés játszódik le és a szerves anyag kerogénné alakul. A kerogén átmeneti állapot a szerves anyag és a szénhidrogének között. Az anyag mikroszkópos képében állati eredetű roncsok is felismerhetők, de a szerves anyagtól megkülönbözteti az, hogy szerves oldószerekben már nem oldható. A diagenézis  $60^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő hőmérséklet mellett 1-2-km mélységben zajlik. Ezalatt metán is képződik, amely még elillan a légkörbe.

Az átalakulás második földtörténeti szakaszában (katagenézis), amely a további betemetődés miatt már 4 km körüli mély-



[http://ofshore.network.hu/kepek/galleon-7019/ofshore\\_panton\\_tul\\_tengeri\\_olajkut](http://ofshore.network.hu/kepek/galleon-7019/ofshore_panton_tul_tengeri_olajkut)



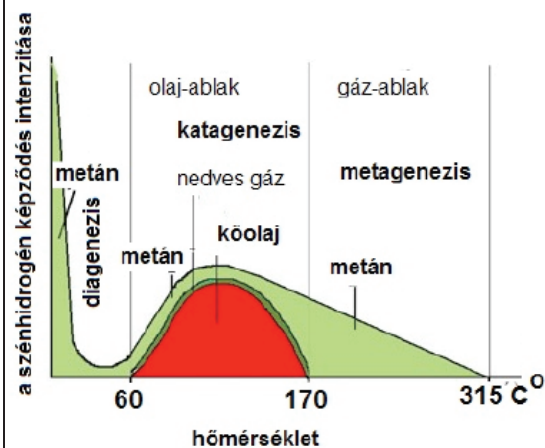
# mező kincse



ségben és 60-170 Celsius fok közötti hőmérsékleten játszódik le, a kerogénből elkezdődik a kőolaj és földgáz elkülönülése. A szakaszt olaj-ablaknak is nevezik, utalva a kőolaj elkülönülésére. A szénhidrogén képződésének intenzitása a hőmérséklettel exponenciálisan, az idővel lineárisan növekszik.

Az anyakőzet átalakulásának harmadik szakaszában (metagenezis), a kerogénből metán képződik az előző szakaszban elkülönült szénhidrogének 170-310 C° hőmérséklet közötti termikus bomlásával (gáz-ablak). A kőolaj és földgáz képződéséhez és felhalmozódásához megfelelő porozitással és átteresztőképességgel rendelkező tároló kőzetre is szükség van.

A nyersolaj és földgáz képződése egy több millió év alatt lejátszódó természetes pirolízis folyamat. A lerakódó szerves anyag átalakulása a földmozgások és oldalirányú erők hatására a diagenézis szakasz végén megszakadhat. A leülepedő réteg a felszínre vagy felszín közelbe kerülhet. Bár nyomás és hőmérséklet hatására hosszú idő alatt megindult a



lerakódott anyag olajossá válása, hasonlóan mint a nyersolaj kialakulása során, csak a folyamat nem fejeződött be a felszíni kisebb hőmérséklet és nyomás miatt és olajpala vagy olajhomok (kátrányhomok) alakul ki.



Olajpala



Olajhomok



Olajpala kitermelés Észtországban



Olajhomok kitermelés (Alberta, Canada)



Olajpala kitermelés



Palaolaj finomító üzem

A palaolaj olyan nem-hagyományos kőolajfajta, amelyet magas szervesanyag-tartalmú üledékes kőzetekből (olajos-palából vagy olajos-homokból) állítanak elő.

Az olajpala laminált, szerves anyag tartalmú komplex heterogén szedimentációs kőzet. Jellemzősége az oldalnyomás hatására kialakult lemezesség. A kerogén, pirolízis során, petróleumszerű folyadék-ként (palaolaj) válik ki a kőzetből. A világ több helyén fellelhető, nagy területen az USA-ban, Oroszországban, Argentínában, Líbiában, és Kínában. Az USA olajos-pala készlete háromszor több nyersolajat tartalmaz, mint egész Szaúd-Arábia.

A gazdaságos olajpala 10 súlyszázalék kerogént tartalmazhat. Az olajpalában kis mennyiségű (a szerves anyag 9-10 %-a) benzolban oldódó bitumen is jelen lehet. A kerogén oxigénmentes hőkezelés (pirolízis), hatására elbomlik és palaolaj képződik. Az olajpala pirolízise hasonló folyamat, mint az évmilliók alatt, a Föld mélyén lejátszódó nyersolaj-képződés. Természetes körülmények között 100 C° hőmérséklet közelében a kerogén szénhid-

rogénné válása több millió évig tart. Megnövelve a hőmérsékletet 500 C°-ra, atmoszférikus nyomáson, oxigénszegény környezetben a folyamat néhány órára csökkenthető. A hőkezelés meggyorsítja az olajpala bomlását, miközben könnyű szerves és szervesetlen gázok, valamint nehéz folyós bitumen képződik. Az illékony anyagok kondenzációja eredményezi a palaolaj képződését.

## Pirolízis – más néven

**hőbontás** – az anyag reaktorban,

hő hatására, oxigénszegény vagy oxigénmentes közegben, szabályozott körülmények között bekövetkező kémiai lebontása.

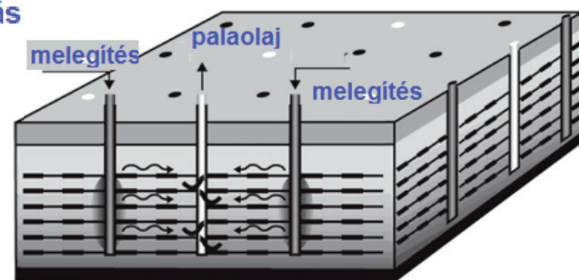
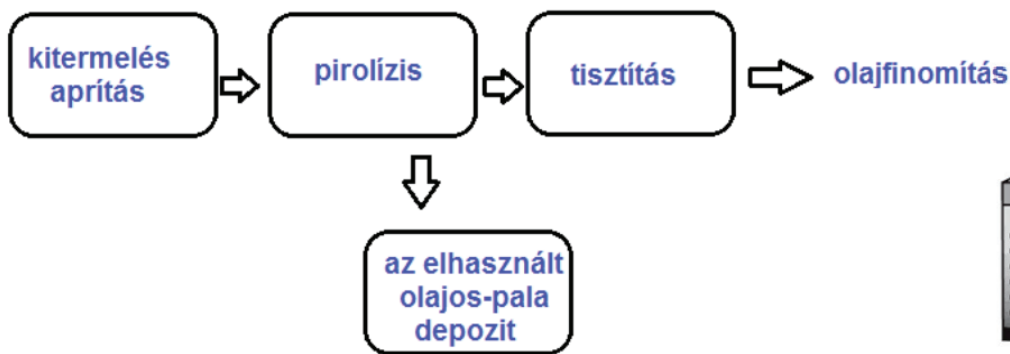
A hőbontás során a szerves anyagból pirolízisgáz, folyékony termék (olaj, kátrány, szerves savakat tartalmazó víz) és szilárd végtermék, pirolíziskoksz keletkezik.

A kerogén a lelőhelytől függően 60-170 C hőmérsékleten adja le az olajtartalmát és 170-315 C hőmérsékleten gáz választható le belőle (palagáz).



Olajos-pala lelőhelyek a világon

Gazdaságosan felhasználható olajpala 1 tonnájából 50-200 liter palaolaj nyerhető ki az előfordulási helytől függően. A magas olajtartalom miatt a kőzet gyűlékony.



In situ palaolaj előállítás

## A palaolaj előállítás fázisai

Az olajhomok, az olajpalához hasonló összetételű lemezes, szerkezet nélküli darabos anyag. Kanadában és Ausztráliában fordul elő jelentős mennyiségben. A kibányászott olajpalából különféle módszerekkel (pl. pirolízissel vagy hidrogénezéssel) lehet olajat kinyerni és a benne található szerves anyagokat szintetikus kőolajjá alakítani. A művelet eredményeként kinyert olajat fel lehet használni fűtőanyagként vagy a szennyeződések (kén, nitrogén) eltávolítása után olajfinomító alapanyagként lehet hasznosítani. A finomítási folyamat során a palaolajból ugyanolyan olajszármazékokat lehet kinyerni, mint a kőolajból.

A XIX. században a világ számos országában, Franciaországban, Skóciában, Ausztráliában, az Egyesült Államokban nagyüzemek létesültek az olajpala kitermelésére és feldolgozására. A XX. században tovább terjedt a technológia és jelentős mennyiségű olajpalából állítottak elő olajat Kínában, Észtországban, Új-Zélandon, Spanyolországban és Svájcban. A Közel-Keleten felfedezett nagyhozamú kőolajforrások visszavetették ugyan az olajos-pala kitermelést, mivel olcsóbban lehetett kőolajat kitermelni a kőolaj kutakból, de Észtországban és Kínában tovább folytatták a palaolaj kitermelést.

A XXI. század elején a palaolaj kitermelés technológiája váratlan nagyütemű fejlődésnek indult az Egyesült Államokban. A kitermelés technológiájának korszerűsítése rövidesen versenyképessé teheti a palaolajat a hagyományos nyersolajjal



Palaolaj bányászat

szemben, mivel a kőolajkészletek lassan kimerülőben lesznek. Nem elhanyagolható lehetőség, más alternatív üzemanyagok előállításán dolgozni. Olajpala fűtőanyagként működő villamos erőművet Észtországban (3 MW), Kínában (12 MW) és Németországban (9,9 MW) üzemeltetnek.

Az olajpalát hagyományosan külszíni kitermeléssel bányásszák hasonlóan, mint a szenet, majd addig hevítik, míg az olajszerű kerogén elfolyósodik, majd kiszivárogozik a palából. Újabban kidolgoztak olyan eljárásokat is az olaj kinyerésére (Royal Dutch Shell), amelyből hiányzik a bányászat (In situ kitermelés). Kutakat fúrnak az olajpala mezőben, akár 500-1000 méter mélyet is, majd 2-3 cm széles, nagy hőmérsékletet elviselő anyaggal borított fűtőkábeleket helyeznek el benne, melyeket magas hőmérsékletre elektromosan felfűtve, mintegy „megfőzik” a palamezőt. A kitermelő cégek különböző technológiával dolgoznak. Nagy nyomású víz, gőz, kémiai anyagok, befecskendezésével segítik elő az olajszerű kerogén felszínre pumpálhatóságát. A szakemberek jelenleg

vitáznak arról, hogy melyik módszer a gazdaságosabb. A külszíni kitermelés technológiájának fejlődése és az irányított fűrés megjelenése versenyképessé teheti a palát az olajkitermelésre. Hátránya a pirolízis során visszamaradó nagy mennyiségű környezetszennyező palakocsz és a felszabaduló széndioxid.

Az Egyesült Államok Energia Hivatalának becslése szerint a palaolaj technikailag kitermelhető mennyisége a világon 345 milliárd hordó (1 hordó olaj = 42 USA gallon = 158.99 liter), az összes nyersolaj forrás 11 %-a.

Bella József

## IRODALOM

<https://hu.wikipedia.org/wiki/palaolaj>  
[https://en.wikipedia.org/wiki/unconventional\\_oil](https://en.wikipedia.org/wiki/unconventional_oil)  
 Scientific American, July, 14, 2009  
 J.G.Speight, Shale Oil Production Processes, Elsevier 2012.  
 Dr. Németh Béla, Energiahordozók nem hagyományos bányászata, előállítása, PTE 2012.  
 Dr. Hartai Éva, Tereptani Ismeretek, Miskolci Egyetem

# A jövő ígérete vagy környezeti katasztrófa?

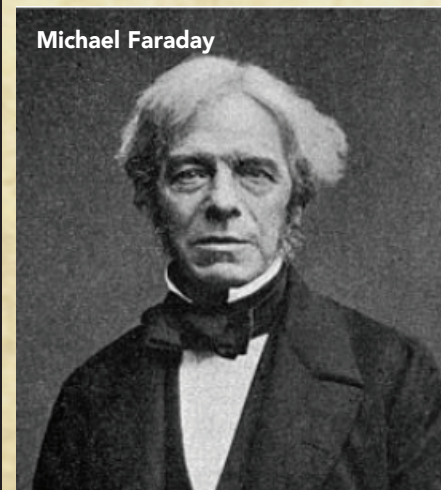
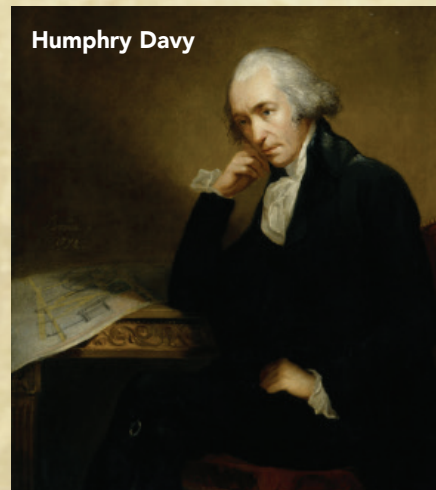
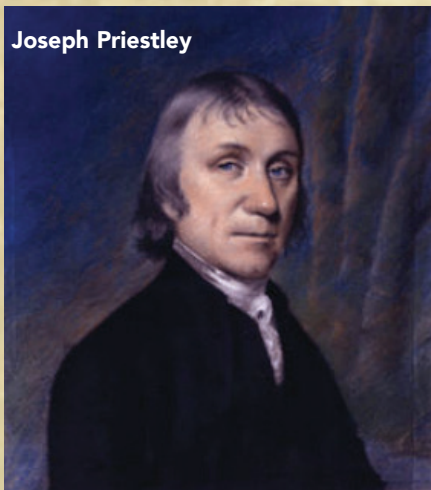
A modern világ egyik fő problémája mérhetetlen energiaigényessége. Napjainkban ezt zömében a kőolaj és a földgáz elégíti ki. Ez elég hosszú ideje így van, amióta átalakult a szénalapú világgazdaság. Noha ez a kép csak lassan változik, napjainkban éppen egy új energiaforrás forradalmasítja az amerikai és így a világgazdaságot, az ún. palagáz. Azonban már hosszabb ideje lebeg a láthatáron egy még drasztikusabb újdonság, a metánhidrát, mint energiaforrás. A jelen cikkben erről a témáról adunk egy rövid áttekintést.

**A** metánhidrát a gázhidrátok vagy gázklatrátok családjába tartozik. (A klatrátok modern definíciója felöleli a kalixaréneket, a ciklodextrineket és még olyan szervesetlen polimereket is, mint a zeolitok). A klatrátok a szupramolekuláris szerkezetek családjába tartoznak, térhálós gazdaszerkezetek, amelyekben kisebb moleku-

lák csapdázódnak. Klatrátokat formálhat pl. a hidrokinnon, a karbamid vagy a tiokarbamid is, mint gazdaszerkezet. A gázhidrátok esetében széles nyomástartományban és alacsony hőmérsékleten a vízmolekulák hidrogénhid kötésekkel képezett térhálójának üregeiben kisebb-nagyobb vendég molekulák tokozódnak be (nemesgázok, széndioxid, kisebb szén-

hidrogének, SO<sub>2</sub> stb), és ebből a szilárd fázisból magasabb hőmérsékleten és kisebb nyomásokon gázállapotban újra felszabadulnak.

Gázhidrátokkal a kémia történetében először Joseph Priestley foglalkozott 1778-ban, alacsony hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson buborékolatott kéndioxidot vízben.





(Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.)

## Viaszszerű hidrátugó

asszisztense lett. Faraday is tanulmányozta a klórhidrátot Davy laboratóriumában. Kapcsolatuk azonban nem maradt harmonikus, mert a mester egy elektromágneses kísérlet miatt plágium váddal támadta meg Faradayt, aki ekkor abbahagyta elektromágnesességgel kapcsolatos kutatásait, és csak mentora elhunytá után folytatta azokat. Az egykori asszisztens messze túlszárnyalta mesterét.

A klatrát hidrátok nem izgatták túlságosan Davy kortársait, és ebben a témában majd egy évszázad telt el az újabb fejleményekig: 1778 és 1934 között mindössze 56 cikk jelent meg klatrát hidrátokról. Az érdeklődés azonban hirtelen megelénkült az amerikai olaj és gázipar 1930-as években történt fejlődése során, amikor a kőolaj és földgáz kezdte kiszorítani a kőszén az energiaiparban. Ekkor tapasztalták azt, hogy téli hidegben a gázvezetékben szilárd dugók képződtek és le kellett állítani a szállítást. Először a csővezetékben jégdugók kialakulására gyanakodtak, de 1934-ben E.G.

Hammerschmidt texasi mérnök megállapította, hogy a gáz vízgőz tartalmából kialakult szilárd gázhidrát felelős a vezeték eldugulásáért. Ezután kiterjedt kutatások indultak: 1934 és 1965 között már 144 közlemény foglalkozott gázhidrátokkal. A metánhidrát kristály- és térszerkezeteit 1951-ben röntgendifrakciós mérésekkel állapították meg (M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Naturwissenschaften* **38**, 456).

A probléma az olaj és gáziparban a mai napig is gondot és költségeket okoz. A fenti fotón láthatunk egy nagyobb viaszszerű hidrátugót egy kiemelt tengeralatti vezetékben.

A gázhidrátok kutatásának harmadik periódusa akkor indult, amikor az 1960-as években több lelőhelyen is megtalálták a természetes földgáz hidrátokat. A volt Szovjetunió területén, Yakutiában (ma Sakha Köztársaság) 1963-ban az 1200 m mély permafroszt (örökfagy) rétegben metánhidrátot találtak. Ez volt az első eset, hogy a természetben találtak metánhidrátot. Azóta mintegy 7000 cikket publikáltak természetes gázhidrátokról. Ma már a témakörnek óriási irodalma van.

A hidrátban található metánmolekulák annyira lazán kötődnek (van der Waals kötésekkel) a jég vízmolekuláihoz, hogy sikerült kimutatni a  $\text{CH}_4$  egységek forgási energia átmeneteit (C. Gut és mtsai, *Europhysics Letters*, **48**, 1999). Már a legegyszerűbb metán-víz szerkezetben, a  $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$  van der Waals molekulában is szabad belső forgás van a két molekulaegységet összekötő egyenes mentén (R.D. Suenram és mtsai, *J. Chem. Phys.* **101**, 7230-7240, 1994).

A metánhidrát tapasztalati képlete molekulaegységekkel kifejezve:  $(\text{CH}_4)_{5,75} \cdot \text{H}_2\text{O}$  vagy másképp írva  $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ , nem sztöchiometrikus vegyület. Ez a tapasztalati képlet a hidrát keletkezésétől függően változhat. A

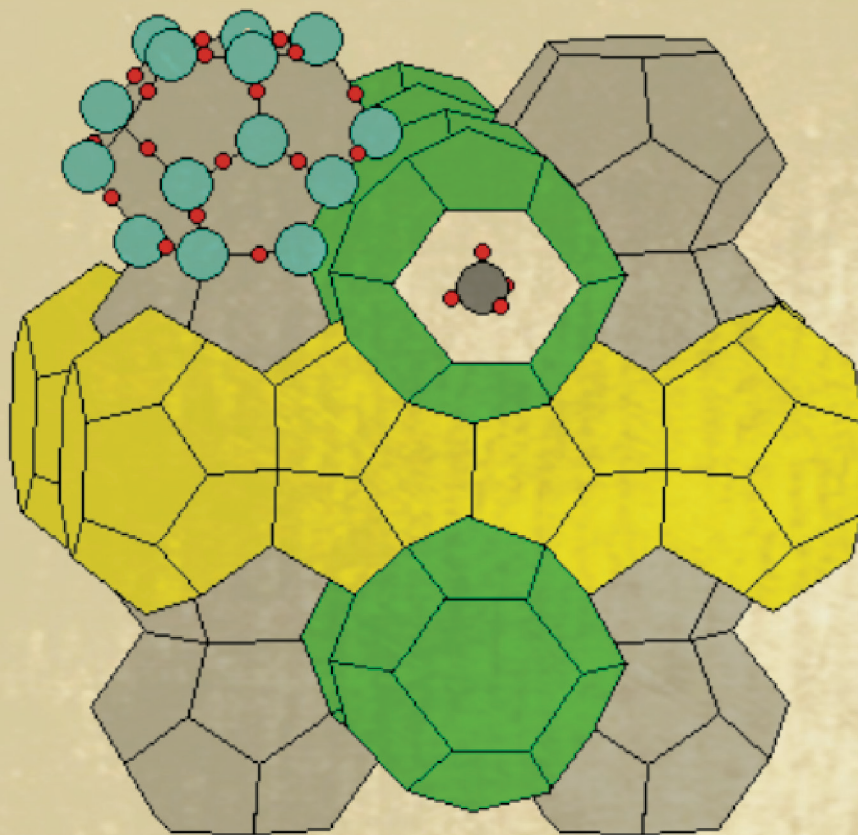
Egyébként Priestley fedezte fel az oxigént, hidrogént, ammóniát, kéndioxidot, dinitrogén-oxidot és más gázokat is. Klatrát hidrátokat később 1810-ben Humphry Davy írt le.

Davy rendkívül produktív tudós volt, és foglalkozott többek között a klórhidráttal. Arról is nevezetes, hogy ő „fedezte fel” Michael Faraday-t, aki laboratóriumi



Sok országnak van lehetősége a metánhidrát kinyerésére. A metánhidrát a jövő ígérete, elvileg kiválthatja a többi fosszilis energiaforrást.





## A metánhidrát kristályszerkezete

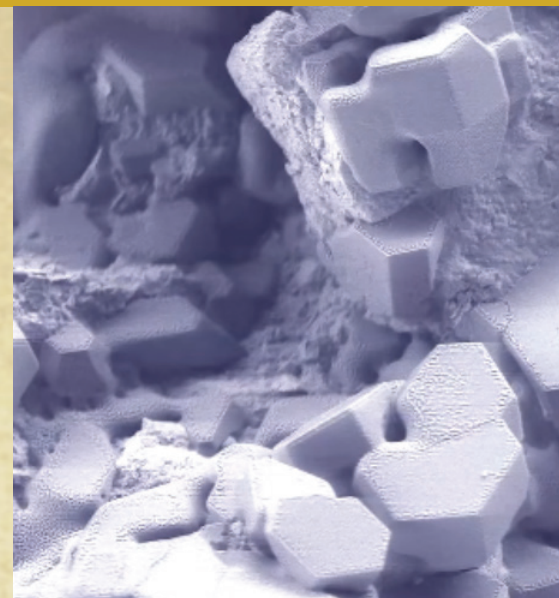
metánhidrát kristályszerkezete függ a környezeti nyomásértéktől. 30 bar nyomáson, 0 °C felett a metánhidrát stabilizálódik és 100 bar nyomás körül 15 °C-on is stabilis. Háromféle kristályszerkezete ismeretes. Mindháromban a vízmolekulák enyhén torzult pentagonális dodekaédereket alkotnak, amelyekben a metánmolekula helyezkedik el. Ezt az elrendezést az teszi lehetővé, hogy a víz kötőszöge közel van a 108 fokos ötszög belső szöghöz. A dodekaéderek között más formájú vízrácsok helyezkednek el. Nem minden 'építőköckő' tartalmaz metánt, de előfordulhat 90%-os foglaltság is.

A fenti ábrán a köbös I. szerkezetet látjuk, Az oxigénatomokat kék, a hidrogéneket piros szín jelöli.

A II. szerkezet szintén köbös, a 16 lapos rácselemeket 12 ötszög és 4 hatszög hozza létre, a közbülső üregeket dodekaéderelemek töltik ki. Az úgynevezett H (hexagonális) szerkezetet háromféle rács alkotja. Dodekaéderek, 4, 5 és 6 oldalú rácscok és hordószerű rácscok, amelyeket 12 ötszög-

gű és 8 hatszögű lapok alkotnak. Ezekben a "hordókban" nagy szénhidrogén molekulák is helyet tudnak foglalni.

A metánhidrát megjelenési formája hasonló a jéghez, de sokszor elszíneződött formában található az óceán fenekén. Fehér állapotban látjuk az alábbi, 1200 m tengermélységből származó mintán:



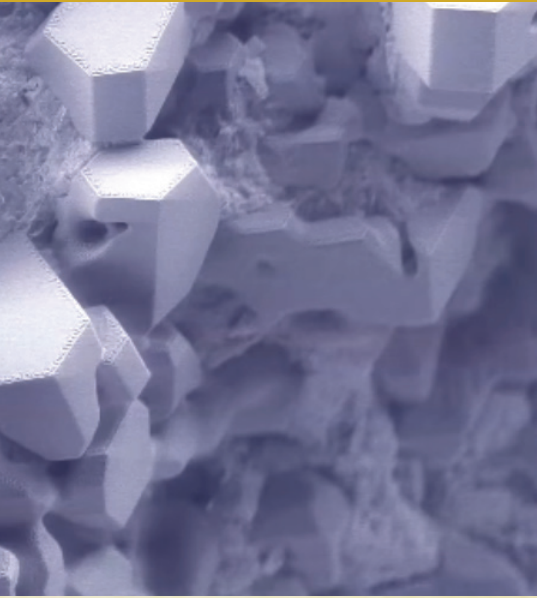
A metánhidrát pásztázó elektronmikroszkópos képe

A metánhidrát szintetizálható, laboratóriumi kutatásokkal több helyen is foglalkoztak, pl. az USA-beli MIT kutatóhelyein. Egyébként laboratóriumi spektroszkópiai módszerek használhatók természetes metánhidrát előfordulások analízisére is. A legismertebb ilyen módszer a Raman spektroszkópia. A tengerfenékre süllyesztet Raman spektrométerrel a metánhidrátokról részletes szerkezeti kémiai információ nyerhető (*Applied Spectroscopy*, **66**, 237-249, 2012).

A metánhidrát fázisdiagramját a túlloldali ábrán láthatjuk tengeri ill. szárazföldi körülmények között.

Metánhidrát





## A metánhidrát fázisdiagramja

A hidrát olyan mélységben képződik, ahol a hőmérséklet alacsonyabb, mint a gázhidrát maximális stabilitási hőmérséklete. A tengerfenék, ill. talaj mélyebb rétegeiben a hőmérséklet nő (geotermikus gradiens), ezért a hidrát az óceánfenéki üledéknek csak ~ 1 km mélységéig stabilis. A sók jelenléte alacsonyabb hőmérsékletre tolja el a stabilitási görbét, ezért csökkenti a stabilitást biztosító rétegek mélységét.

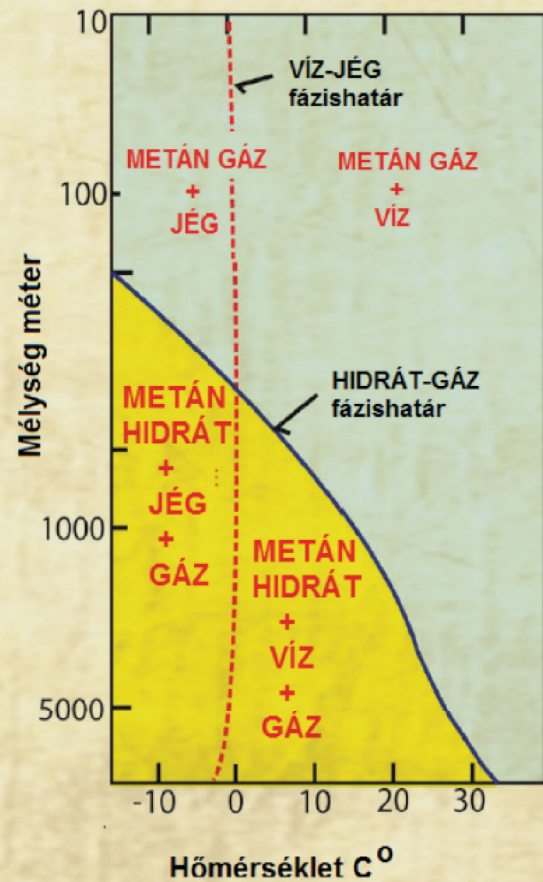
A metánhidrátban a metán „tömörített” formában található. Egy térfogat egység hidrátból a bomlás során 163 térfogat egység metán szabadul fel. Ezt úgy is felfoghatjuk, mintha a metán a hidrátban 163 bar nyomáson lenne jelen. Ha a viaszszerű hidrátot meggyújtjuk, élénk színű lánggal ég miközben a hidrát vizet ereszt. A víz megóvja a bőrt, ezért a kezünkben is meggyújthatjuk a hidrátot. Más néven égő jégnek is nevezik.



rek alján és az örök fagy tartományaiban hihetetlen mennyiségű metánhidrát lehet jelen.

A metánhidrát jelenleg ismert előfordulásait mutatja az alábbi térkép. A metánhidrát elsősorban a hideg (sarki) tengerek fenekén ill. a tengerfenék alatt, és az örök jég (permafroszt) tartományaiban a talajszint alatt található. A tengeri előfordulások között a legfontosabbak a kontinentális talapzatok területei. A permafroszt területek elsősorban Szibériában, Alaszkában és Kanada Jeges-tenger közeli részein találhatóak.

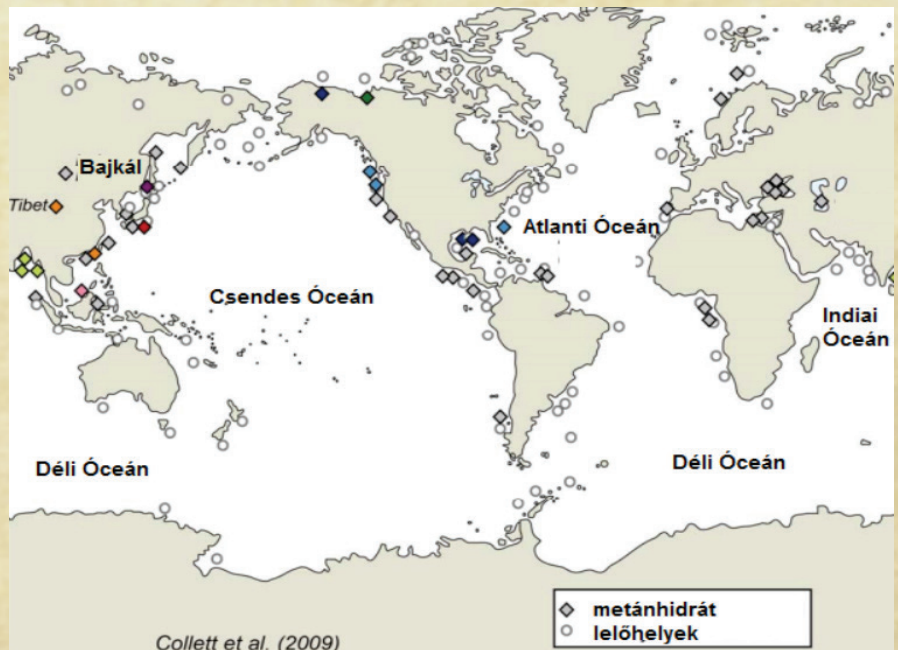
pe:



A metánhidrát fázisdiagramja

## Az égő „jég”

A lángoló metánhidrát képe persze azonnal felidézi egy új energiaforrás ígérét. Valóban a jelen napig ez foglalkoztatja a világ energia szakértőit. Különösképpen azért, mert becslések szerint a világtenge-



A térképen a deltoidok a már feltárt előfordulásokat, a kis körök pedig a feltételezett előfordulásokat jelölik.

A térkép alapján nyilvánvaló, hogy sok országnak van lehetősége a metánhidrát kinyerésére. A metánhidrát tehát valóban a jövő ígérete, elvileg kiválthatja a többi fosszilis energiaforrást. Ennek nagy geopolitikai stabilizációs jelentősége van. Jelenleg Japán, az USA, Kanada, Oroszország, Németország és több ázsiai ország is (India, Kína, Dél Korea) foglalkoznak intenzíven metánhidrát kérdésekkel, kutatásokkal. Japánban 2002-ben már meg is indult a tengerfenéki előfordulások kiaknázása. Északnyugat Kanadában az első kísérleti kitermelés során (<http://www.mh21japan.gr.jp/english/mh21-1/32/>) 2007-2008-ban 5 nap alatt 470 m<sup>3</sup> metángázt nyertek.

A metán égésekor sokkal kevesebb széndioxid keletkezik, mint a szén vagy a kőolaj égés során (a C:H arány jóval kisebb mint az előzőekben), továbbá a metánhidrátban sokkal kevesebb kén található és égése során nem keletkeznek nitrogénoxidok. Ezért is lenne fontos áttérni a metánhidrátok felhasználására az energiaiparban.

Sajnos Magyarországon nincs ismert metánhidrát lelőhely. A Fekete tenger azonban nagy tartalékokkal rendelkezik, tehát pl. Bulgária élhetne ezzel a lehetőséggel. A metánhidrát valós mennyisége azonban még nem tudott. Ennek fő oka az előfordulások pontos geológiai ismeretének hiánya. Többféle szintű becslés is létezik.

A legnagyobb mennyiséget akkor kapjuk, ha megbecsüljük a Föld összes készletét, kevesebbet, ha csak a könnyebben feltárható formákat tekintjük, még kevesebbet, ha a létező technológiákkal feltárható készletet vesszük figyelembe, és végül a leginkább racionális az a mennyiség, amit nyereséggel lehet feltárni. Mindenesetre a gazdaságosan kinyerhető mennyiség is óriási, közel egyenértékű a Földön jelenleg hozzáférhető összes fosszilis energiaforráshozó mennyiséggel, vagy meg is haladja azt.

A metánhidrát többféle módon is keletkezhet metánból. Biológiai úton a tengerfenéken lerakódott szerves hulladékból, vagy a mélyebb rétegekben található szerves



üledékből baktériumok anyagcsere-termékeként keletkezik metán, geológiai úton pedig a nagyobb mélységekben levő szerves anyagok hőmérsékleti krakkolása során létrejött metán közethasadékokon, ill. geológiai törésvonalak mentén juthat fel a tengerfenékre. A permafroszt tartományokban szintén biológiailag jön létre. A sekélyebb kontinentális talapatokban található metánhidrát részben akkor keletkezett, amikor a jégkorszakokban alacsony tengerszint miatt még szárazföldi úton jött létre, aztán a jég levonulása és a tengerszint növekedése során újra a vízfelszín alá került.

A kitermelhetőség nagy mértékben függ attól, hogy a metánhidrát milyen kőzetekben halmozódott fel. Leginkább hozzáférhető előfordulások nagy porozitású homokkő rétegekben fordulnak elő, az agyagos-palás készletek nehezen hozzáférhetők. A nagy tengermélységekben előforduló metánhidrát pedig ki sem termelhető.

A metánhidrát kitermelése az előfordulások mélysége miatt elsősorban mélyfúrásokkal történhet. Tekintve, hogy eloszlása a földrétegekben nagyon különbözik a földgáz ill. a kőolaj eloszlásától, a hagyományos furástechnológia nem mindenütt lehet célravezető. Sőt az ilyen furások során a hidrát könnyen destabilizálódhat, ami intenzív gázkitörésekhez vezethet a tengerfenéken. Ezek tönkretethetik a kitermelési infrastruktúrát, a tengerfenék biol-

giai egyensúlyát, sőt komoly robbanásokhoz is vezethetnek.

Erre tragikus példa a 2010-ben a Mexikói Öbölben történt fúrótorony robbanás (a Deepwater Horizon fúróplatform felrobbanása, elsüllyedése és a tengerfenéki csővezeték 3 hónapon át történő kőolaj ömlés). Ez teljesen tönkretette az északi öböl partvonal ökológiáját, óriási károkat okozva az ottani amerikai államoknak. Erről a tragédiáról, amelyben 10 ember is meghalt, szól a Deepwater Horizon mozifilm is amit idén ősszel fognak az USA-ban bemutatni. A baleset mögött valószínűleg metánhidrát felszabadulás állt.

## Metánhidrát robbanás

Eltekintve az ilyen tragikus balesetektől, a metánhidrát bányászat során nagymennyi-





ségű metán is kerülhet a légkörbe.

Ezenkívül a légkör melegedésével bomlások indulhatnak a permafroszt felső rétegei, aminek következtében váratlan formációk váltak megfigyelhetővé pl.

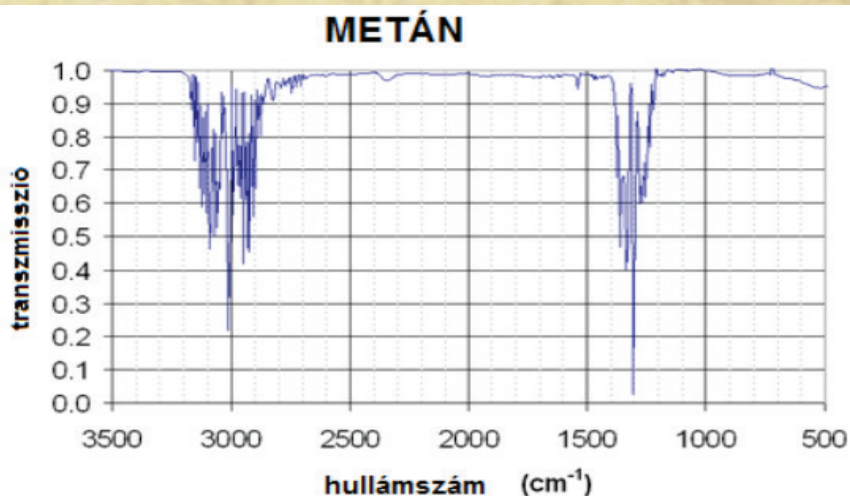
Szibériában: nagy kráterszerű lyukak a tundrában. Több értelmezésük is lehetséges, a legvalószínűbb, hogy a melegedő klíma miatt nagy jégdugók (pingók) olvadnak el, és a nyomás alól felszabaduló metánhidrát robbanásszerűen szabadul fel.

## Lyukak a tundrában

Az így a légkörbe kerülő metán mellett más források is vannak, amelyek emberi tevékenységek miatt gazdagítják a légkör metántartalmát. Legfontosabb ezek közül a mezőgazdasági tevékenység, pl. az ázsiai nagy rizsföldek (ezek mocsárszerűen termelik a metánt), és az állattenyésztés. A sok kérődző állat bendőjéből és bélrendszeréből igen nagy mennyiségű metán keletkezik.

A tengerfenéki földrengések, talajcsuszamlások, ill. a vízáramlatok melegedése miatt az ott található metánhidrátból is keletkezhet metán. Ez felbuborékolhat a tengerfelszínre és onnan a légkörbe. Igaz ugyan, hogy jó része elnyelődik a tenger vízben, illetve úgynevezett metanogén baktériumok elbontják, és így széndioxidot termelnek és csökkentik a víz oxigéntartalmát.

De miért is fontos ezzel foglalkozni? Az ok az, hogy a metán rendkívül hatékony üvegház hatású gáz, a széndioxidnál mintegy 100-szor hatékonyabb. Infravörös



gázspektrumában éppen ott vannak intenzív elnyelési sávjai, ahol az éjszakai Föld infravörös emissziója a legerősebb, 10 mikrométer körül (10 mikrométer hullámhossz 1000 cm<sup>-1</sup> hullámszámmal felel meg). A Föld átlaghőmérséklete ugyanis 15 °C. Mivel a metán a troposzférában OH gyökökkel reagálva CO<sub>2</sub>-vé „ég el” csak mintegy 20 éves élettartama van szemben a széndioxiddal, amelynek élettartama az atmoszférában 100 év. Ez csökkenti a metán üvegház hatékonyságát, de még így is kb. 20x erőteljesebb ‘hőcsapda’ mint a széndioxid.

## A metán infravörös elnyelési sávjai

Ezzel kapcsolatosan született az ún. klatrát-ágyú hipotézis (clathrate gun hypothesis). Ennek a lényege, hogy a klímamelegedés miatt a világtengerekben nagy mennyiségben felszabaduló metán és a tengerek oxigéntartamának drasztikus csökkenése lehetett az egyik fő oka a földtörténet legnagyobb kihalási eseményének, éspedig a Perm/Triász kihalásnak 250 millió évvel ezelőtt, amelynek során a földi élővilág mintegy 95%-a eltűnt. Ugyanilyen okok vezethettek a mintegy 55 millió évvel ezelőtti, a Paleocén/Eocén korszakok határán geológiai kutatásokkal megállapított 5-10 °C fokos globális felmelegedésnek.

A légkör jelenlegi felmelegedési tempó-

ja elvezethet a jelen ún. antropocén (az emberiség létezésével definiált) földtörténeti korszakban létrejehető pozitív visszacsatolású (elszabadult) felmelegedésnek. Ez pedig akár az emberiség kipusztulásához is vezethet. A klatrát-ágyú hipotézist azonban sokan vitatják. Ezért a metánhidrát alapú energiagazdálkodás még sok alapvető problémába ütközik, a nyersanyag óriási méretű előfordulása mellett. Az elkövetkező évtizedek adják majd meg a választ a címben felvetett kérdésre: a jövő ígérete, vagy egy környezeti katasztrófa forrása-e a metánhidrát. Ennek a kérdésnek az eldöntése igazi interdiszciplináris feladat, a kémia, a légkörfizika, a geológia, az energiagazdálkodás és még számos tudományterület összefogását igényli és minden bizonnyal foglalkoztatni fogja a laboratóriumi vegyészeket is.

**Nemes László**



### HÁTTÉR SZEMELVÉNYEK:

#### **Methane Clathrate**

Mark Maslin, Matthew Owen, Richard Betts, Simon Day, Tom Dunkley Jones, Andrew Ridgwell

*Philosophical Transaction of the Royal Society*, DOI: 10.1098/rsta.2010.0065

[http://www.iiasa.ac.at/publication/more\\_XJ-09-067.php](http://www.iiasa.ac.at/publication/more_XJ-09-067.php)

<https://www.grc.org/programs.aspx?id=14540>

<https://www.grc.org/programs.aspx?id=14540>

# Ciklodextrin

## konténerek

A ciklodextrin alapú, szabályozott hatóanyag-leadású szupramolekuláris nem-kovalens molekula együttesek (ún. ciklodextrin-zárvány komplexek) a 70-es évek elejétől fokozatosan mozdultak el a szénhidrát kémiai laboratóriumok tudományos érdekességeinek világából a gyakorlati alkalmazások, az ipari megvalósulás és termékfejlesztés irányába. A világ szakmai közvéleménye szerint magyar kutatók nemcsak kezdeményezői, de évtizedekig meghatározó szereplői is voltak a témának, hozzájárultak ahhoz, hogy a ciklodextrinek ipari méretben, állandó minőségben és gazdaságosan gyárthatóvá és hasznosíthatóvá váltak. Nem meglepő, hogy a ciklodextrin角度et elsőként éppen Magyarországon, a Chinoin Gyógyszergyárban állították elő nagy tisztaságban, ipari méretben.

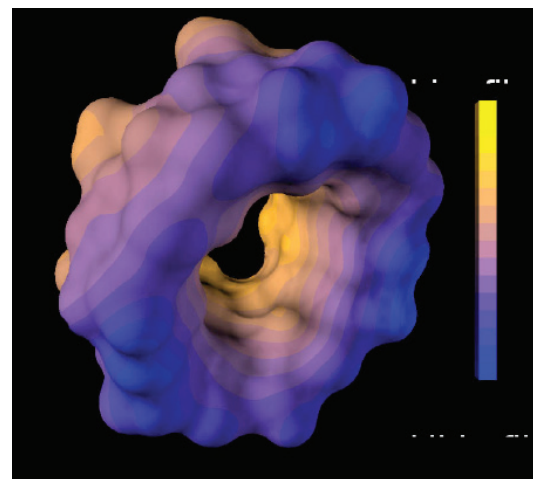
**A** ciklodextrinek (továbbiakban CD) olyan, a keményítőtől enzimes technológiával (fermentációval) előállítható gyűrű (ezért a „ciklo” előnév) alakú molekulák, amelyek molekuláris méretű tartályoknak, kapszuláknak tekinthetők. A gyakorlatilag fontosabb CD-k 6, 7 vagy 8 szőlőcukor egységből álló, a tetején is lyukas cilinderre emlékeztető szerkezetű molekulák.

A makro-gyűrűben a szőlőcukor-egysé-

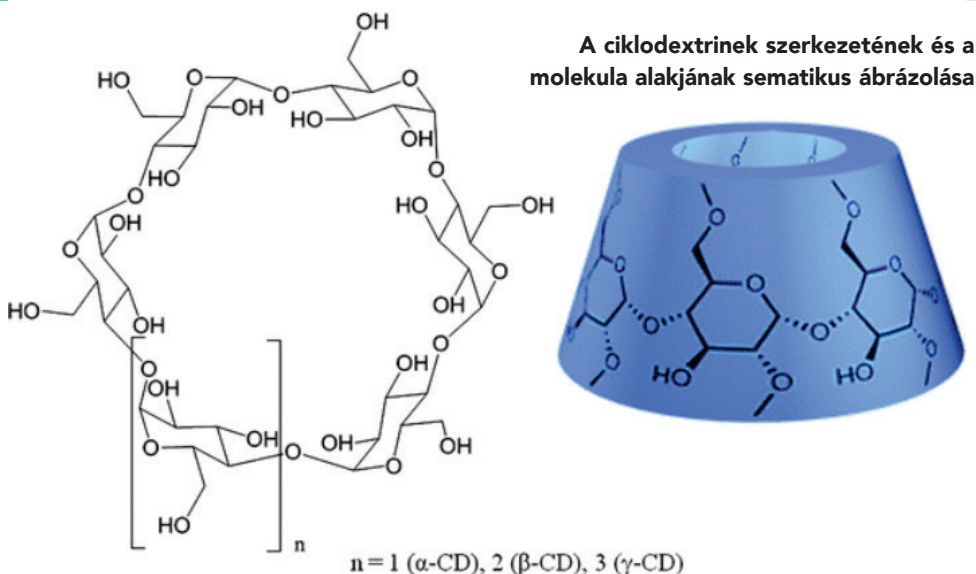
geket a természetben gyakori alfa-1,4-glikozidos kötés kapcsolja össze. A glükóz egységek sajátos térszerkezete következtében a ciklodextrin molekula egy különleges „Janus-arcúságot”, amfil jelleget mutat: a ciklodextrinek üregét bélelő glikozidos oxigén hidatomok és hidrogének miatt a molekula belső felszíne apoláris, hidrofób sajátosságú. A gyűrű felszínén elhelyezkedő hidroxil-csoportok miatt a gyűrű külseje poláris, hidrofil.

### Víztaszítók, vízkedvelők

**Hidrofób:** Víztaszító tulajdonság, az apoláris kovalens kötésű vegyületekre pld. a szénhidrogénekre jellemző. Ellentéte a hidrofíl vagy vízkedvelő tulajdonság. Az amfil molekula egyaránt tartalmaz hidrofíl és hidrofób csoportot.



A „Janus arcú” ciklodextrin molekula hidrofíl (kék) és hidrofób (sárga) régiói

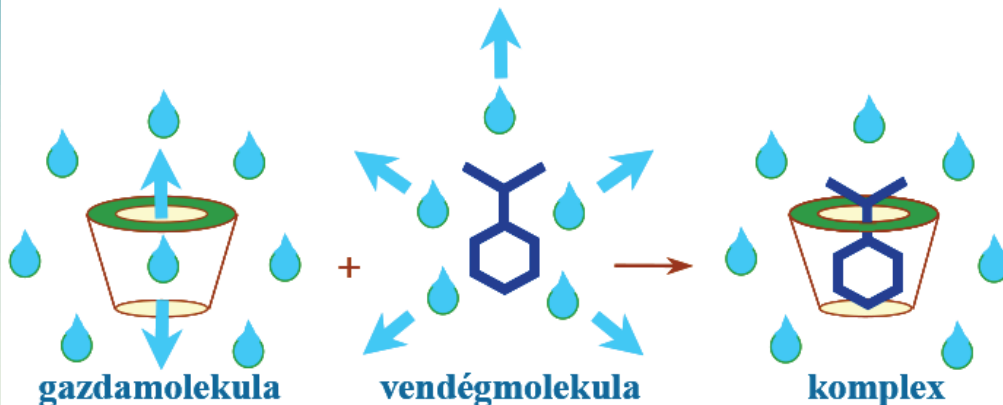




## A molekuláris vendéglátás (zárványkomplex-képződés) egyszerűsített folyamata

(az ábrán lévő kis cseppek vízmolekulákat jelölnek).

### A komplexképződés sémája



### Néhány ciklodextrin tartalmú kozmetikum és háztartásvegyipari termék

készült termékek eltrathatósága jelentősen javítható. A molekuláris kapszulázással az aromaanyagok kémiai értelemben is stabilizálódnak. A vendégmolekuláknak a ciklodextrin üregében történő átmeneti tartózkodása a molekulák egészét vagy azok egy adott részletét elzárja a külső behatásoktól. Ez a molekuláris csomagolás mind az oxigénnel, mind a fotokémiai behatásokkal szemben is védelmet nyújt.

A kozmetikai- és háztartásvegyiparban csak becsülni lehet azon termékek számát, melyekben valamilyen ciklodextrin adalék található. Ma, az Egyesült Államokban és Japánban évi ezer tonnás szinten használnak ciklodextrineket a korszerű kozmetikai-, és háztartásvegyipari termékekben.

### Gyógyszeripari alkalmazás

A ciklodextrinek felhasználása a korszerű gyógyszeripari kutatás-fejlesztésben az anyag sokféle kedvező hatásán alapul. A ciklodextrinnel megvalósítható molekuláris szintű kapszulázás lényegében a hatóanyagok 1 nanométernél kisebb méretűvé történő mikronizálása (nanonizálás).

A vízben nehezen oldódó anyagok esetén ez a molekuláris szintre történő „aprítás” nagyobb vízoldékonyságot, jobb felszívódást és biológiai hasznosulást eredményezhet. A megnövelt gyógyszer-felszívódás és biohasznosulás miatt lehetőség nyílik a hatóanyag dózisos, így a mellékhatások csökkentésére is. A CD-vel történő formulázás emellett kémiai és fizikai behatásokkal szemben is stabilizálja az érzékeny hatóanyagokat. Ezzel nemcsak a végleges gyógyszerforma tárolhatóságán könnyít, de meg is hosszabbíthatja eltarthatóságát, lejáratát idejét.

A ciklodextrin üregek olyan méretűek, melyekbe mind alifás molekulák, mind egy, két, három aromás gyűrűből álló szerkezetek részben vagy egészben beleférnek. A ciklodextrinek üregátmérője 0.49 ( $\alpha$ CD), 0.62 ( $\beta$ CD) illetve 0.79 ( $\gamma$ CD) nanométer, míg a cylinder magassága 0.8 nanométer (1 nanométer 10-9 m). A ciklodextrinek tehát valódi, minden dimenziójukban nano-méretű anyagok, az alkalmazásukkal kapcsolatos eljárások tehát a nano-technológia körébe sorolhatók.

### Molekuláris kapszulázás

Egy vagy több CD molekula képes magába zárni és ott tartani a víznél kevésbé poláris, méreteit tekintve az adott üregnek megfelelő geometriájú molekulákat. Ezek az anyagok lehetnek gyógyszerhatóanyagok, aromák, színezékek, növényvédőszer, vagy illatanyagok. A zárványkomplexek képződésekor az ún. vendégmolekula (átmenetileg ott „vendégeskedő”) és a CD ún. gazdamolekula (azaz „vendéglátó”) között nem-kovalens kölcsönhatás lép fel. (A nem-kovalens kötéstípusok ún. másodlagos kémiai kötések: van der Waals, apoláris-apoláris, London-féle diszperziós, vagy hidrogénkötéssel erősített kapcsolatok.)

A komplexképződés megfordítható egyensúlyi folyamat. A képződött zárványkomplexben a bezárt vendégmolekula időlegesen, a körülményektől függő mérték-

ben, módon és ideig tartózkodik. Az „üres” CD apoláris üregében tartózkodó, így energetikailag kedvezőtlen állapotú vízmolekuláknak lipofil vendégmolekulával történő helyettesítése a komplexképződés kulcs lépése

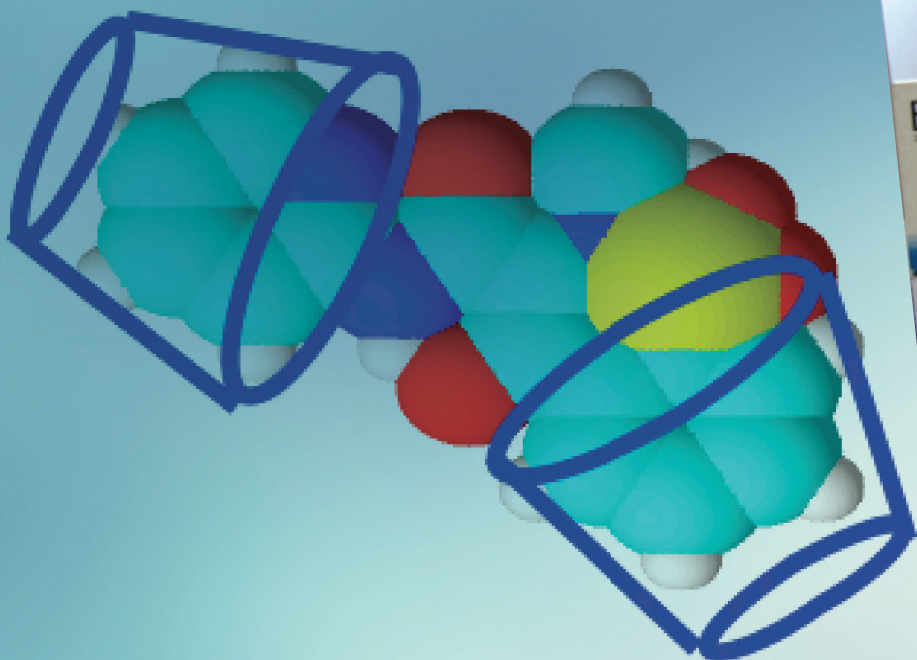
### A technológia jelentősége

A ciklodextrin technológia, a ciklodextrin molekula sajátos szerkezetének és csapdába-ejtő képességének köszönhetően szinte minden iparágban talált felhasználást. Attól függően, hogy milyen hatóanyagot, milyen típusú ciklodextrinbe, milyen erősséggel és mértékben „csomagolunk”, az eljárás más-más alkalmazási területet érint:

Ha farmakológiailag aktív anyag a vendégmolekula, akkor gyógyszeripari, ha pl. egy aroma, akkor élelmiszeripari, ha illatanyag, kozmetikai, ha növényvédőszer, akkor agrokémiai ciklodextrin alkalmazásokról beszélünk. Az alapvetően molekulaiüreg-molekula kölcsönhatáson alapuló, időleges, és megfordítható komplexképzés, tehát szinte minden iparág számára kínál lehetőségeket.

### Kapszulázott illóanyagok, aromák

Természetes és szintetikus aroma és illóanyagok ciklodextrinnel történő molekuláris kapszulázásával a kémiai érzékeny gyorsan párolgó anyagok eltarthatósága és kezelhetősége és a belőlük



A piroxikám beta-CD zárványkomplex molekula modellje és ezt a komplexet tartalmazó készítmények

## Szilárd és folyékony gyógyszerformákban

Az egyik elsőként engedélyezett CD tartalmú gyógyszer a vízben rosszul oldódó gyulladásgátló piroxikám tartalmú Brexin. Ebben a hatóanyagot 2 molekula CD zárja kapszulába és így biztosítja a fokozott vízoldékonyságot és a hatóanyag felszívódását.

A folyékony gyógyszerformákban ciklodextrineket a hatóanyagok oldékonyságának és stabilitásának fokozására alkalmazzák. A hagyományosan használt - olykor nem kívánt mellékhatásokat okozó - szerves oldószereket és felületaktív oldékonyságfokozókat vizes

ciklodextrin oldatokkal helyettesítve, kevesebb mellékhatást okozó készítmények fejleszthetők. A néhány éve piacon levő, ciklodextrin-alapú Voltaren® szemcsepp esetében a diklofenak hatóanyag szaruhártyán át történő felszívódása jelentősen fokozódik.

A hatóanyag szaruhártyán keresztül történő fokozott permeációja hátterében a diklofenak molekuláris diszperzitása mellett, a ciklodextrin-származék és kornea felszín egyes alkotói közötti reverzibilis kölcsönhatás is szerepet játszik. Hasonló formulációs előnyök miatt számos ciklodextrinnel formulázott, irritációmentes szemcsepp van forgalomban.

## Ciklodextrinek injekciós készítményekben

A ciklodextrin származékok oldékonyságfokozó hatásának gyógyszeripari felhasználására a parenterális gyógyszerformák szolgálnak példaként. A korszerű gyógyszerformulázás egyik jelentős kihívásának tekinthető a dagmatellenes hatású, vízben gyakorlatilag oldhatatlan taxánok, (a paclitaxel és a docetaxel) oldhatóvá tétele vizes gyógyszer-formulációkban. Ezek citotoxikus anyagok, amelyek oldékonysága vízben tized mikrogram/milliliter nagyságrendű és ezidáig detergens és szerves oldószerek használata nélkül nem sikerült belőlük terápiásan alkalmazható koncentrációjú gyógyszert készíteni. A téma jelentőségét és nehézségét mutatja, hogy 1983 óta töretlenül folyik a "páciensbarát" optimális gyógyszer-formuláció keresése. Megfelelően megválasztott ciklodextrinokkal sikerült a paclitaxel és docetaxel vízoldékonyságát klinikai jelentőségű szintre (3-4 mg/mL) fokozni, úgy, hogy a taxoid oldatok előállításához sem szerves oldószert, sem felületaktív anyagot nem használtak, emiatt a szer alkalmazásával járó súlyos mellékhatások lecsökkentek. Ez a páciensbarát, ciklodextrin-alapú Docetaxel gyógyszerforma 2015-ben kapott forgalmazási engedélyt az Európai hatóságtól.

## Ciklodextrin tartalmú szemcseppek







# A Tulsí

(szent bazsalikom)

http://www.thehindu.com/sciencetech/sciencetech/indian-science/article74815399.ece

A Tulsí egy erős és jó illatú növény. Botanikai neve *Ocimum sanctum*, vagy *Ocimum tenuiflorum*. Egyike a több mint 50 féle *Ocimum* fűszer és gyógynövénynek. Különböző változatainak illata és íze a borsmentára, a szegfűszegre, vagy a citromra hasonlít.

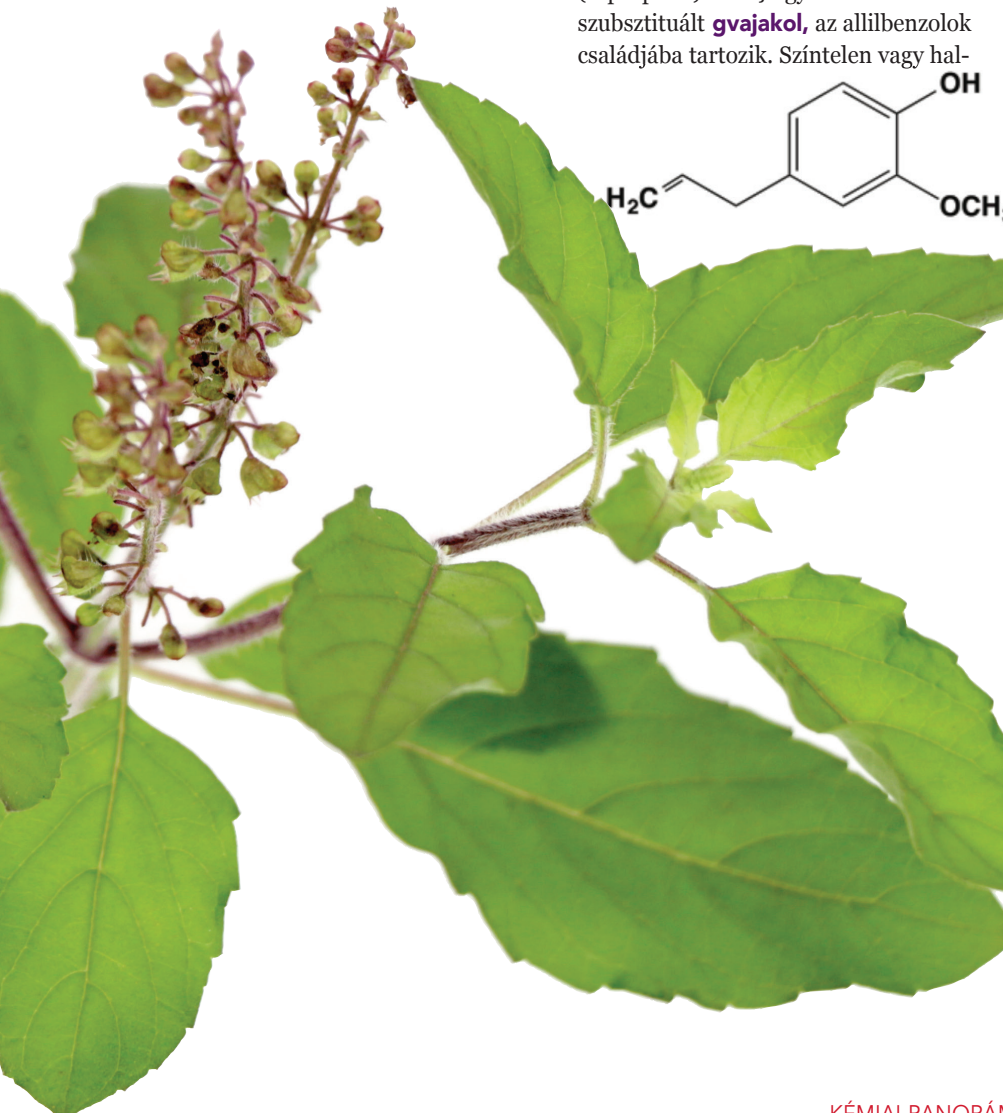
**K**özeli rokona a konyhai fűszer kerti bazsalikomnak (*Ocimum basilicum* L.). A növény bőségesen terem Indiában, Ausztráliában, Közép-, és Dél-Amerikában, Nyugat-Ázsiában is. A trópusi Ázsiában őshonos, valószínűleg Indiából származik. Angol neve Szent Bazsalikom (Holy Basil) és Ázsiában Tulsinak vagy Tulasinak is nevezik. A bokros, elágazó, 60-70 cm-re növvé évelő növény, az ajakosok családjába tartozik. A levelei fogazott szélűek, méretük akár 5 cm is lehet. Színük a világoszöldtől, a sötét bíborig, virágai pedig a fehértől a vörösés bíborig változnak. Szaporítható hajtásról és gyökérről is. A hindu **ájurvéda** gyógyászatban több ezer éve ismerik és szent növénynek tekintették. Kivonatát Indiában és Ázsiában rége óta használják az ősi orvoslásban, a fiatalos fizikum és a mentális egészség megőrzéséhez.

A kigyómarás és skorpiómarás ellen-

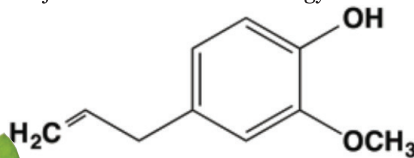
mérgeként is használták. Ma is ajánlják az alternatív gyógyászatban az influenza, a cukorbetegség, az asztma, szívbetegségek, láz, malária, stressz és még a tuberkulózis gyógyításához is. A hindu gyógyászatban a javallat vagy a levelek rágása volt, vagy tea formájában történő elfogyasztását ajánlották.

A Tulsí levelei világos sárga illóolajat tartalmaznak amelynek legfontosabb alkotóelemei az eugenol, eugenol metiléter és karvakrol. Ezekon kívül még számos más komponens, cserzőanyagok, fahéjsav származékok, egyéb terpenek is előfordulnak a növényben a fő komponensek mellett. Ilyen például az fahéjsavszármazék rozmaringsav, vagy a triterpén urzolsav is.

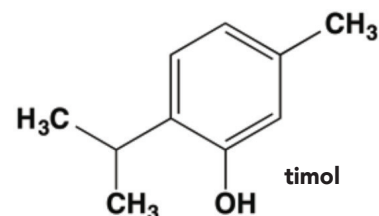
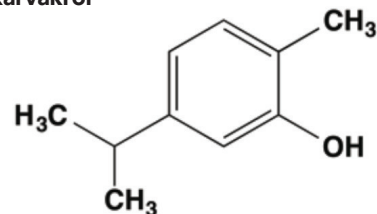




Az **eugenol**  $C_{10}H_{12}O_2$  - {2-metoxi-4-(2-propenil) fenol} egy allil láncsal szubsztituált **gvajakol**, az allilbenzolok családjába tartozik. Szintelen vagy hal-



karvakrol



ványsárga olaj. Az eugenol más illóolajokban is megtalálható, mint például **szegfűszegolaj, fahéjolaj és babérolaj**.

A **karvakrol** és **timol** konstitúciós izomerek, a természetben a Tulsin kívül az oregáno vagy **szurokfű** illóolajának is komponensei. Előfordulnak még a **kakukkfűolajban, a majoránnaolajban, a bergamottolajban és a fűszerkömény** illóolajában is. Az eugenolnak, karvakrolnak és timolnak, baktericid, fungicid, és antioxidáns hatása is ismert az irodalomból.

**Konstitúciónak nevezük az atomok kapcsolódási sorrendjét egy molekulán belül. Konstitúciós izomerek azok a vegyületek, amelyeken belül az atomok kapcsolódási sorrendje eltér.**

A gyógynövények használata különböző betegségek gyógyítására a legtöbb esetben személyes tapasztalatokon, tradíciókon és sok esetben kereskedelmi érdekeken alapszik, de gyógyhatásuk nem minden esetben támaszkodik megbízható tudományos eredményekre. Meg kell említeni azonban, hogy a széles tapasztalatok alapján hatásos gyógynövényekben, általában valóban vannak gyógyító hatású molekulák, azonban ezek koncentrációja alacsony és emiatt hosszú idejű rendszeres fogyasztásuk esetén várható a gyógyhatás megjelenése. Tudnunk kell azonban, hogy hasonlóan a gyógyszerekhez, a gyógynövényeknek is van mellékhatása. Rendszeres fogyasztásuk esetén tájékozódunk kell ezekről is.

Számos esetben a gyógyhatás valószínű-

síthető, vagy kizárható bizonyos egyedi vizsgálatok eredményei alapján is. A teljes bizonyosság azonban csak szisztematikus, jól definiált körülmények között végzett tudományos vizsgálatok alapján érhető el.

Ezért van az, hogy az Egyesült Államok Természetes Gyógymódok Adatbázisa, a benne szereplő több ezer gyógynövényt a mai ismereteink alapján „bizonyosan hatékony”, vagy „valószínűen hatékony” és „bizonyosan hatástalan”, vagy „valószínűen hatástalan” osztályokba sorolja. A besorolás ismereteink bővülésével természetesen megváltozhat.

**NATURAL MEDICINES**  
**COMPREHENSIVE DATABASE**



A növények vagy hatóanyagaik gyógyhatásának tudományos igazolása több ok miatt is nehézségekbe ütközik. Az egyik az, hogy a gyógynövények kémiai összetétele, hatóanyagaik aránya, függvénye a termesztésük helyének. A komponensek bizonyos arányok esetében szinergikusan növelhetik a hatást. Azonban az arányok különböző földrajzi helyről származó növények esetében eltérőek. A gyógyhatás tudományos igazolásához viszont jól definiált kiindulási körülmények, állandó összetétel és dózis szükséges. Ez általában a különböző helyről származó gyógynövények teakivonataival nem biztosítható.

Ezért fontos a növények kémiai összetételének vizsgálata és gyógyhatású molekuláinak kinyerésével koncentráltabb, hatásosabb gyógyszerkészítmények kifejlesztése.

A gyógyhatás igazolásának két útja lehetséges. Az egyik esetben a növény leveleiből, vagy szárából kinyerik az illóolaját és ennek különböző dózisaival végeznek humán- vagy állatkísérleteket (direkt vizsgálat). A másik módszer esetében meghatározzák a növény kémiai összetételét, majd különböző kémiai módszerekkel kivonják belőle a domináns vegyületeket és ezekkel végeznek meggyőző számú alannyal, biológiai, vagy klinikai kísérleteket. Szisztematikus klinikai kísérletekre akkor kerül sor, ha számos egyedi vizsgálat valószínűsíti a gyógynövény vagy hatóanyagának gyógyhatását.

Egy klinikai kísérlet 4-6 évet is igénybe vehet és igen költséges. Emiatt a gyógynövény, vagy molekulái hatásosságának bizonyítása nem könnyű feladat. Érdeemes áttekinteni, hogyan zajlik le egy gyógyszer hatásának meggyőző tudományos igazolása. Amikor klinikai kísérleteket hajtanak végre, a résztvevők egyik fele (kontroll csoport) placebót kap. A placebo egy olyan gyógyszer, mely nem tartalmaz aktív hatóanyagot és nincs semmilyen fiziológiai hatása. A betegek két csoportba történő kiválasztása véletlenszerű és maguk az orvosok sem tudják, hogy a kísérlet köz-



ben ki kap hatóanyagot, ki placebót. A kontroll csoport tagjainak vizsgálata megmutatja a betegség alakulását azonos körülmények között a gyógyszer nélkül. A kontroll csoport és a kezelt csoport eredményeit összehasonlítva a gyógyszer hatékonysága pontosan értékelhető.

A klinikai kísérleteknek több fázisa van.

**Az első a preklinikai fázis**, amelyben állatokon hajtanak végre kísérleteket. A betegség állatmodelljeinek használatával, a kutatók a hatóanyagok mellékhatásait vizsgálják. Káros mellékhatások esetén a kísérletek nem folytathatók.

A kísérletek **I. fázisa** a kezelés emberekre gyakorolt hatását vizsgálja kisszámú résztvevővel, kontroll csoport nélkül, az optimális dózist tanulmányozva. A kísérletek a **II. fázisában** a cél a dózis és a hatásosság összefüggésének megállapítása, figyelemmel továbbra is a mellékhatásokra.

**A III. fázis** a hatóanyag hatásának utolsó vizsgálati fázisa, lehetőség szerint nagyszámú alannyal, kontroll csoporttal és több központban párhuzamosan végrehajtva.

**A IV. fázis** kísérleteit már a gyógyszer törzskönyvezését követően hajtják végre. A résztvevőket a biztonság, a mellékhatások további ellenőrzéséhez és a hatóanyag hosszú távú hatásosságának értékeléséhez választják ki.

A Tulsi gyógyhatásának egyedi tudományos vizsgálatáról, számos közlemény ismert az irodalomból. Farmakológiai kísérleteket elsősorban a betegségek állatmodelljein végeztek, bár megkezdődtek humán klinikai kísérletek is. A növény különböző gyógyhatásainak teljes bizonyosságú igazolásához, azonban még több





vizsgálatra van szükség. Jelenlegi ismereteink alapján a növény humán betegségekkel szembeni gyógyhatása csak valószínűsíthető. (Természetes Gyógymódok Adatbázisa).

Az elmúlt két évtizedben számos preklinikai állatkísérletben valószínűsítettek különböző Tulsi extraktumok stresszcsökkentő, vércukor-csökkentő, koleszterin-csökkentő, sebgyógyító, antioxidáns, antimikrobiális és fertőtlenítő hatásait is. A vércukor kísérletekben kiderült az is, az extraktum túladagolása hipoglikémiát (alacsony vércukorszint) is okozhat, amely legalább olyan veszélyes, mint a magas vércukorszint. Meg kell említeni egy, a helyzet bonyolultságát jellemző körülményt is: míg állatkísérletek valószínűsítik a Tulsi vércukorszint-csökkentő hatását, India vezeti a világlistát cukorbetegségben, megelőzve Kínát és az Egyesült Államokat.



A Tulsi és hatóanyagai, eugenol és rozmaringsav hatásának szintén állatmodelleken végzett preklinikai vizsgálatai valószínűsítették kémiai indukált bőr-, máj-, száj- és tüdőrák kialakulásának lassítását, az antioxidánsok aktivitásának növekedését és az áttételek kialakulásának megakadályozását. Az eugenol hatásosnak bizonyult a sugárzás okozta DNS sérülés meggátlásában is. **A Papilloma vírus** által egereken

okozott **melanoma** esetében, lassította a daganat rákos sejtjei áttételeinek kialakulását. Az Egyesült Államokban a National Institute of Health Klinikai Kísérletek adatbázisa (ClinicalTrials.gov) a növény, és az eugenol hatásának számos szerveződő és néhány folyó vagy lezárult humán klinikai kísérletéről is beszámol. A néhány lezárult vizsgálat eredménye az adatbázisban még nincs feldolgozva.

**Kőszegi Lídia**



## IRODALOM

*Holy Basil (Ocimum sanctum) An Overview of the Research and Clinical Indications*  
*Pharmacogn Rev.* 2010 Jan-Jun; 4(7): 95–105.  
*Nutr Cancer.* 2013;65 Suppl 1:26-35. doi: 10.1080/01635581.2013.785010.  
*Evidence-based Anticancer Materia Medica*  
 William C,S,Cho, Springer 2011  
*Journal of Ethnopharmacology* 67 (1999) 367–372  
*Herbal Medicine: Biomolecular and Clinical Aspects.* 2nd edition. CRC Press/Taylor & Francis; 2011  
 Chapter 17 Herbs and Spices in Cancer Prevention and Treatment

A háromdimenziós szénmódosulat (fullerén) felfedezése után nehéz elképzelni, mekkora szenzáció lehetett a benzolgyűrű megsejtése.

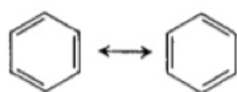
# A XIX. század waggy felismerése

**1865**  
**Bestimmung der**  
**Loschmidtschen Zahl**

$$N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$$

**1865**  
**Gründung der BASF**

**1865**  
**Kekulé Benzoltheorie**



August  
Kekulé



A Loschmidt szám (Avogadro szám) meghatározása, a BASF megalapítása, Kekulé benzol-elmélete

**R**észlet egy német vállalat táblázatából, amelyik évről-évre feltünteti a kémia területén elért legnagyobb eredményeket:

Avogadro 1811-ben posztulálta, hogy azonos térfogatú, hőmérsékletű és nyomású gázokban azonos számú molekula található, de a számot nem tudta megadni. A pontos értéket Loschmidt hozta meg 1865-ben, így a Loschmidt szám és Avogadro szám ugyanazt jelenti.

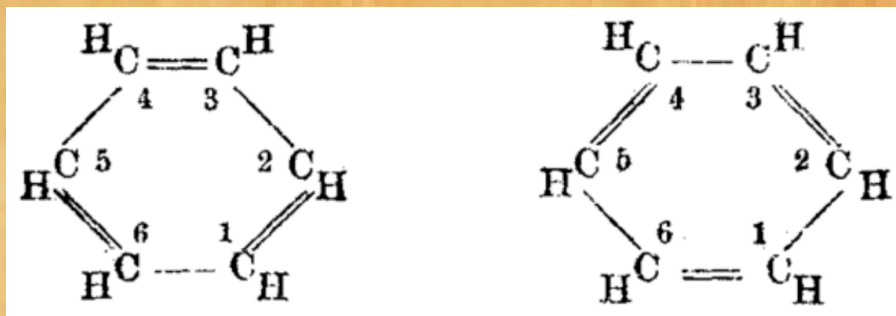
A Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) hatalmas vegyipari vállalat, kapcsolatai 200 országra terjednek ki, hazánkban is három telephellyel működik. A vállalatcsoport összárbevétele 2009-ben meghaladta az 50 milliárd eurót. A céget 1865-ben egy lámpagyártó alapította. Eleinte kátrányt, később festékeket gyártott. A XX. század elején Fritz Haber bemutatta a cégnek az ammóniaszintézis folyamatát, aminek technológiai megvalósítását Carl Bosch végezte el (lásd Ammóniagyártás c. cikkünket a Kémiai Panoráma 8. számában). 1914-től a BASF napi 20 tonna ammóniát állított elő. Az I. világháború alatt a cég robbanóanyagokat is gyártott, de az 1921-ben bekövetkezett robbanás (565 áldozat!) után a vállalat a Bayerrel és több más céggel egyesülve megalapította az IG

Farbent, elvesztve ezzel függetlenségét. Ezután a cég története nem fényes, mert együttműködött a nációkkal és részt vett a gázkamrákban használt Zyklon B gyártásában is. A háborút követően a szövetségesek feloszlatták a céget („IG Farben to be dissolved”. BBC News - Business, Kiadó: BBC News). A vállalat 1952-ben újraalakult eredeti nevére.

Friedrich August Kekulé (1829 – 1896) német szerves kémikus az 1850-es évektől haláláig elvitathatatlan tekintély volt a tudományban. Neki tulajdonítják a kémiai szerkezet elméletének megalapítását. 1847-ben iratkozott be a Giessen-i Egyetemre, hogy építészetet tanuljon, de amikor Justus Liebig előadásait hallgatta, elhatározta, hogy vegyész lesz. Doktorátusát 1852-ben szerezte meg. Rövid ideig dolgozott Párizsban, Churban (Svájc) és Londonban, mielőtt 1856-ban Heidelbergben kapott egyetemi állást. 1858-ban professzor lett Ghent egyetemén, majd 1867-től a Bonn-i Egyetemen, ahol maradt is pályája végéig.

A kémiai szerkezetre vonatkozó elméletét a négyvegyértékű szénatomra alapozta azzal kiegészítve, hogy a szénatomok egymáshoz is kapcsolódhatnak [1]. Utóbbi felismerést Kekulé-től függetlenül

# A BENZOL SZERKEZETE



Kekulé eredeti benzol formulái

Kekulé módosított benzol formulája



Archibald Cooper is megtette [2], aki az első szerkezeti formulákat is megalkotta azért, hogy vonalakkal szimbolizálta az atomok közötti kötéseket.

Kekulé leghíresebb eredménye a benzol szerkezete. 1865-ben franciául publikálta felismerését [3], majd 1866-ban hosszabban kifejtve német nyelven [4].

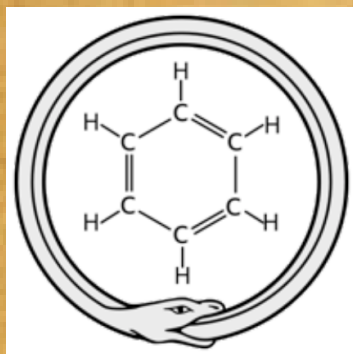
A formulák összhangban voltak az ismert kétszer szubsztituált izomerek számával (orto- meta- para-izomerek), de ellentmondtak annak, hogy csak egyféle orto izomer létezik függetlenül attól, hogy a két szomszédos szubsztituenst kötő szénatomokat egyes, vagy kettős kötés köti-e össze, ahogy ezt Kekulé egyik

tanítványa, Albert Ladenburg kifejtette [5]. Ezért Kekulé módosította a benzol formulát mondván, hogy a két képlet egymás között oszcillál és ezért egyenértékű [6].

A benzol és aromás vegyületek szerkezetének megértése olyan jelentőségű felismerés volt, hogy a Német Kémiai Társaság 1890-ben Benzolfest címen konferenciát rendezett Kekulé tiszteletére első benzol cikkének 25. évfordulóján. Ekkor Kekulé elmondta felfedezésének történetét [7]. Álmában megjelent egy kígyó, amelyik saját farkába harapott (az ókorból ismert ouroboros szimbólum).

Richard Anschütz – Kekulé rajongó

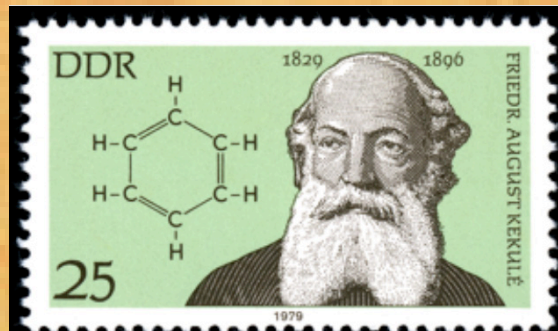
tanítványa, titkára, életrajz-írója, majd utóda a Bonn-i Egyetem szerves kémiai professzori székében – újraolvastva mestere híres dolgozatát, amit 1865-ben a Francia Akadémiára nyújtott be [3], egy lábjegyzetet talált, amely szerint Kekulé a saját formuláit jobbnak tartotta, mint Loschmidt-ét. Anschütz nem tudta ki volt Loschmidt. Egy rövid hivatkozás a Liebig Évkönyvben útbaigazította: 1861-ben megjelent egy könyv, amit Loschmidt írt. Anschütz megszerezte egy bécsi kiadótól a könyvet (Constitutions – Formeln der organischen Chemie) és megdöbbsent: 4 évvel Kekulé dolgozata előtt a könyv korrekt ábrákat közölt sok aromás vegyület-



Kekulé álma



NSZK bélyeg a benzol centennáriumára



NDK bélyeg Kekulé születésének 150-ik évfordulójára

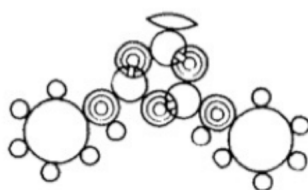
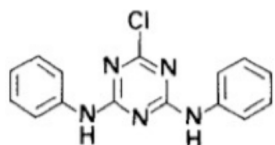
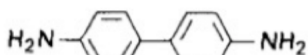
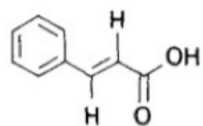
# A BENZOL SZERKEZETE

## LOSCHMIDT AROMÁS SZERKEZETEI 1861-BEN [8]

mai vonalas képletek

mai molekula modellek

Loschmidt formulái



ről, elsőként ábrázolt kettős és hármas kötések, helyes ábrát közölt ózonról és megjósolta ciklopropán létezését 21 évvel korábban, mint azt előállították.

Anschütz nem tudta elképzelni, hogy mestere látta Loschmidt könyvét. Évekkel később azonban talált egy levelet, amit Kekulé írt Erlenmeyernek 1862. január 4-én, csak hónapokkal Loschmidt könyvének megjelenése után. Ebben Kekulé úgy hivatkozik Loschmidt könyvére, mint "Confusions-Formeln", azaz zavaros formulák. A gúnyos megjegyzés leleplező erejű volt: Anschütz belátta, hogy Kekulé ismerte Loschmidt könyvét évekkel korábban, mint ahogy a benzol gyűrűs szerkezetét javasolta.

Loschmidt könyve nem könnyű olvasmány. 47 oldalon sok képletet közöl, amelyek 7 kihajtható oldalt foglalnak el és türelmet igényel, amíg a formulák megfeleltethetők a szöveggel. Anschütz olvasmányosabb formában újraírta Loschmidt könyvét [9] és kimutatta, mennyivel korrektebb az ecetsav formulája Loschmidt szerint.

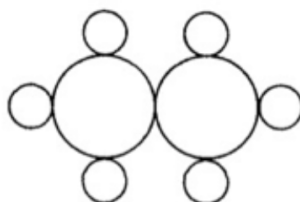
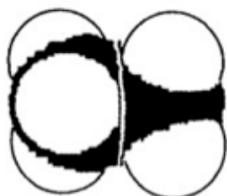
## KETTŐS ÉS HÁRMAS KÖTÉSEK ÁBRÁZOLÁSA 1861-BEN [8]

mai vonalas képletek

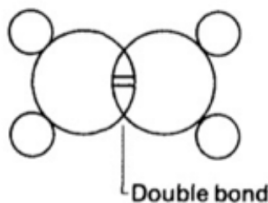
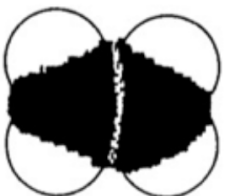
mai molekula modellek

Loschmidt formulái

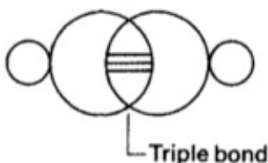
Ethane



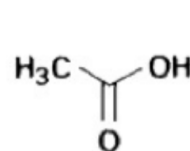
Ethene



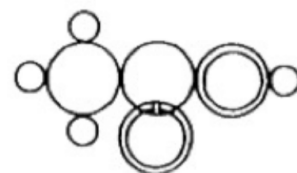
Ethyne



Johann Josef Loschmidt (1821-1895) Karlsbad (ma Karlovy Vary) mellett született 1821-ben egy szegény paraszti családban. Tehetségére a falu papja figyelt fel és meggyőzte a kis Josef szüleit, hogy taníttassák őt. Prágában járt középisko-



Acetic acid

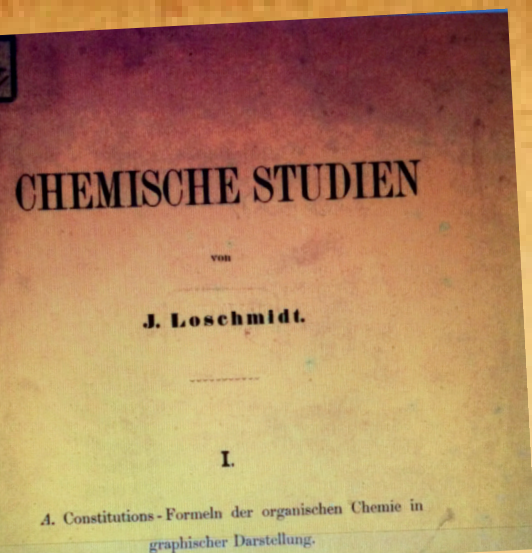


Loschmidt 1861



Kekulé 1861

Ecetsav ma és 1861-ben [9]



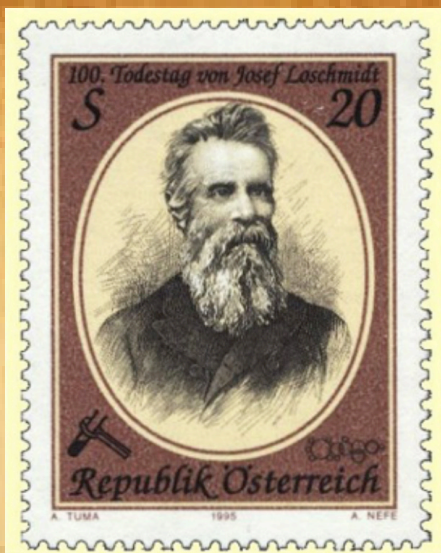
**Kémiai tanulmányok, A szerves kémia konstitúciós képleteinek grafikus ábrázolása, 1861**

lát, majd a Károly Egyetemen tanult matematikát, de főként fizikusként ismeri a világ.

1841-től fizikát és kémiát tanult a Bécsi Egyetemen. Eleinte magánórákat adott, majd egy gimnázium alsóbb osztályaiban tanított. 1856-ban tanári képesítő vizsgát tett, fizika, kémia és algebra tanára lett egy bécsi reáliskolában. 1861-ben saját költségén adta ki "Chemische Studien, Constitutions-Formeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung" című munkáját [10].

1865-ben az Osztrák Tudományos Akadémián előadást tartott a levegőmolekulák méretéről. A kinetikus gázelmélet segítségével viszonylag pontosan kiszámította a molekulák átmérőjét, és ennek segítségével megállapította az egy milliliter gázban található molekulák számát. Később ezt a számot Loschmidt tanítványa, Ludwig Boltzmann, professzorának tiszteletére, Loschmidt-számnak nevezte el. Ma Avogadro-számként ismerjük.

Loschmidt szerény ember volt, társadalmi karrierjét híres fizikusoknak köszönhette. 1866-ban Josef Stefan, a Bécsi Egyetem Fizikai Intézetének igazgatója egyetemi magántanárrá nevezte ki. 1869-ben tiszteletbeli doktorátust



**Emlékbélyeg halálának 100. évfordulójára**

kapott és 1872-ben a fizikai kémia professzora lett. 1870-ben Osztrák Tudományos Akadémia felvette tagjai közé.

Loschmidt munkájának ismeretlensége kárt okozott a kémikus közösségnek. A XX. század egyik legnagyobb tudományos eredménye annak bizonyítása, hogy a molekulák alakját a modellek hűen ábrázolják. „Ha Kekulé, a XIX. század híres professzora elismeri a névtelen középiskolai tanár, Loschmidt kémiai érdemeit, ahelyett, hogy képleteit zavaros formuláknak minősítené, a molekula-modellezés technikája már 100 évvel korábban kialakul”. [8]

A Benzolfest 100. évfordulóján az Amerikai Kémiai Társaság szimpoziumot rendezett. Loschmidt életét és munkásságát értékelve [11], 12 olyan kémiai eredményt mutattak ki amit Loschmidt írt le először. A konferencia anyagát a "Kekulé rejtély" című könyv foglalja össze [12]. A lényegét a kötet szerkesztője egy találó mondatban foglalja össze:

*„Egy álomhoz nem kell lábjegyzet, sem irodalmi hivatkozás”.*

**Simonyi Miklós**



**Emléktábla Loschmidt lakóháza falán (Wien 18, Lacknergasse 79)**

## IRODALOM

1. Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1858, 106, 129–159.
2. Sur une nouvelle théorie chimique. Annales de chimie et de physique, 1858, 53, 488–489.
3. Sur la constitution des substances aromatiques, 1865, Bulletin de la Societe Chimique de Paris 3, 98–110.
4. Untersuchungen über aromatische Verbindungen. Annalen der Chemie und Pharmacie, 1866, 137, 129–196.
5. Bemerkungen zur aromatischen Theorie, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1869, 2, 140–142.
6. Ueber einige Condensationsprodukte des Aldehyds", Annalen der Chemie und Pharmacie, 1872, 162, 86–89.
7. A. Kekulé: "Benzolfest: Rede". Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1890, 23, 1302–1311.
8. C. R. Noe, A. Bader, Chem. Brit. 1993, 126–128.
9. J. Loschmidt, Chemische Studien 1, republished by R. Anschütz in Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 190, Leipzig, 1913.
10. J. Loschmidt, Chemische Studien (Vienna, Austria-Hungary: Carl Gerold's Sohn, 1861).
11. W. J. Wiswesser, Aldrichimica Acta 1989, 22, 17–18.
12. The Kekulé riddle, a challenge to chemists and psychologists. 1992, J. Wotiz (ed), Vienna, Illinois, Cache River.

## Molekuláris fáklyák

A legtöbb információt környezetünkről a látásunk révén szerezzük. Ahogy igaz ez a mindennapi életben, ugyanúgy a tudományban is. Az élővilág megismerését hosszú időn át a fizika segítette leginkább a mikroszkóp megalkotásával és ennek köszönhetően a mikrovilág láthatóvá tételével. A tárgylemezre helyezett mintának azonban nemcsak a külsejét, hanem a szerkezetét és működését is meg akarjuk érteni. Ebben pedig már a kémia lett a biológia legfőbb szövetségese. Az ezen területen elért eredményeiért (Osamu Shimomurával és Martin Chalfievel megosztva) kémiai Nobel-díjjal jutalmazott vegyész, Roger Y. Tsien nemrégiben hazánkban járt. Ennek apropóján mutatjuk be, hogyan vált a Csendes-óceáni medúzák világító fehérjéje napjaink biológiai kutatásainak elengedhetetlen kellékévé.

**A**történet a Csendes-óceán, pontosabban a Friday Harbor nevű kisváros partján kezdődött 1961-ben, ahova a Princeton Egyetem fiatal japán kutatója, Osamu Shimomura azért érkezett, hogy mintát gyűjthesen az



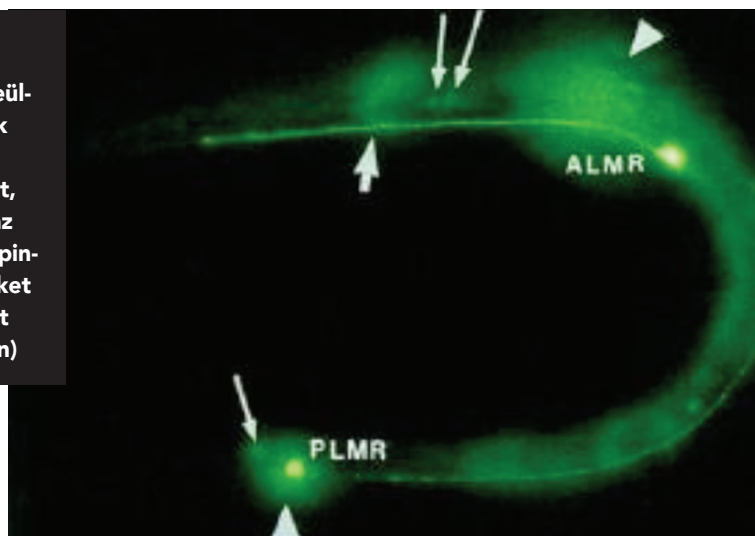
Az *Aequorea victoria* medúza

*Aequorea victoria* nevű medúzából. Ez a medúza azért volt számára érdekes, mert tudta róla, hogy zölden világít, és Shimomura, aki a biolumineszcens fehérjék iránt érdeklődött, meg akarta tudni, milyen fehérje áll ennek hátterében. A sikeres mintagyűjtést és néhány további hónapnyi munkát követően sikeresen azonosította is a medúza fő fényforrását jelentő fehérjét, az aequorint. Ez a fehérje azonban meglepetésre nem zöld, hanem kék fényel világított, dacára annak, hogy a medúza vizsgált része egyértelműen zöld volt. Viszont megvolt az a tulajdonsága, hogy ezt a  $Ca^{2+}$  ion koncentráció függvényében tette, ezért a következő években Shimomura egy erre a fehérjére alapuló  $Ca^{2+}$  szenzort igyekezett fejleszteni. Már az

első publikációjukban megemlítik, hogy egy másik, zölden fluoreszkáló fehérjét is azonosítottak az extraktumokból, mégis éveknek kellett eltelnie ahhoz, hogy Shimomura figyelme erre a fehérjére irányuljon. Ezt a zölden fluoreszkáló későbbi sztárfehérjét, az angol neve (green fluorescent protein) alapján GFP-nek nevezett molekulát csak az 1970-es években vette górcső alá, amikor is azonosította benne a fluoreszcenciáért felelős csoportot, az úgynevezett kromofórt.

Természetesen nem véletlen, hogy Shimomura kevesebb figyelmet szentelt a GFP-nek. Azok a tulajdonságok ugyanis, amik ma olyan népszerűvé teszik, abban az időben még vagy hátrányosnak tűntek, vagy egyenesen ismeretlenek voltak. Az

A *Caenorhabditis elegans* féregbe beültetett GFP fehérjék megvilágítják a  $\beta$ -tubulin fehérjéket, elsősorban pedig az ALMR és PLMR, tapintást érzékelő sejteket (a másik 4 ilyen sejt nem látszik a képen)





egyik ilyen tulajdonság az, hogy a GFP fehérje által kibocsátott fény nem függ a fehérje környezetétől. Vagyis nem alkalmazható semmiféle detektálásra, szemben például a  $\text{Ca}^{2+}$  ion-érzékeny aequorinnal. A másik tulajdonság, ami mára a fehérje legfőbb előnyévé vált, egyszerűen értelmezhetetlen volt abban az időben. Akkoriban ugyanis nem létezett még a genetikai módosítás lehetősége, így Shimomuráék nem tudhatták, hogy a GFP fehérjét megfelelő genetikai beavatkozás révén más

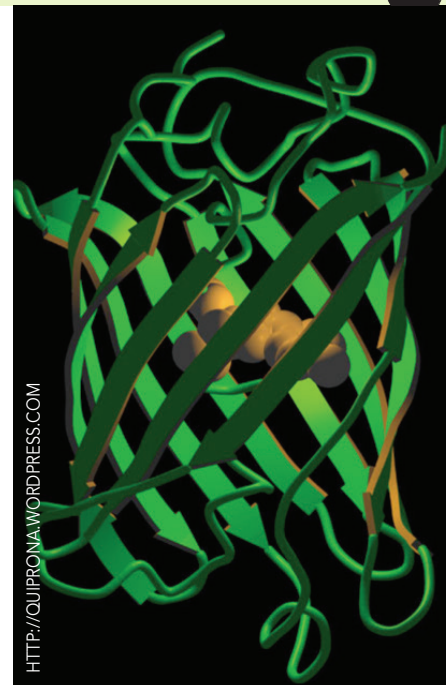
Adott fehérjékhez kötve követni tudjuk a fehérjék megjelenési helyét és akár esetleges mozgását is szinte bármilyen élőlénybe juttatva.

fehérjékhez lehet kötni, és ami igazán fontos, a GFP nem változtatja meg ezen fehérjék működését, miközben megtartja fluoreszcens tulajdonságát. Vagyis adott fehérjékhez kötve követni tudjuk ezen fehérjék megjelenési helyét és akár esetleges mozgását is szinte bármilyen élőlénybe juttatva be a GFP-t. Ez volt az a döntő lépés, amit Martin Chalfie vitt véghez 1994-ben, amikor a szükséges tech-

nikák már rendelkezésre álltak. A *Caenorhabditis elegans* nevű, tudományos körökben népszerű fereg DNS-ébe vitte be a GFP fehérjét kódoló génszakaszt oly módon, hogy a GFP a  $\beta$ -tubulin fehérjével együtt fejeződött ki. Mivel a  $\beta$ -tubulin legnagyobb mennyiségben a tapintást érzékelő receptorokban található, a GFP is itt jelent meg, zölden kirajzolva a *Caenorhabditis elegans* 6 ilyen érzékelő sejtjét. Ez volt az az áttörés, ami valójában megalapozta a GFP térhódítását. Lehetővé vált ugyanis kiválasztott fehérjék specifikus vizualizációja és monitorozása a hozzájuk kapcsolt GFP molekuláris fáklja révén.

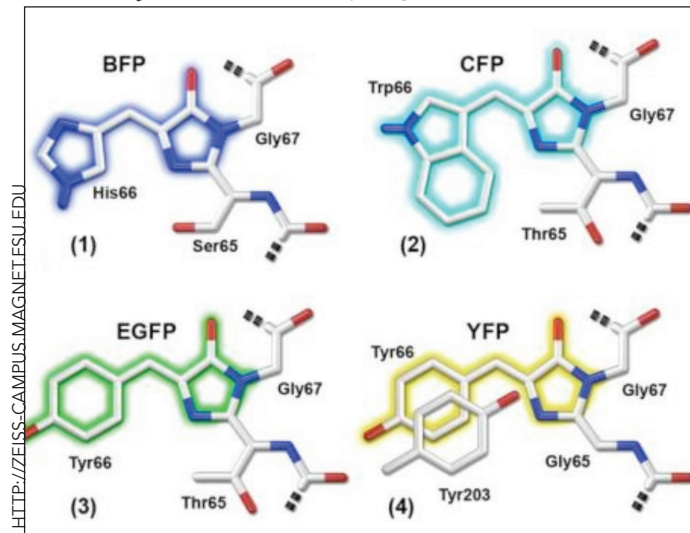
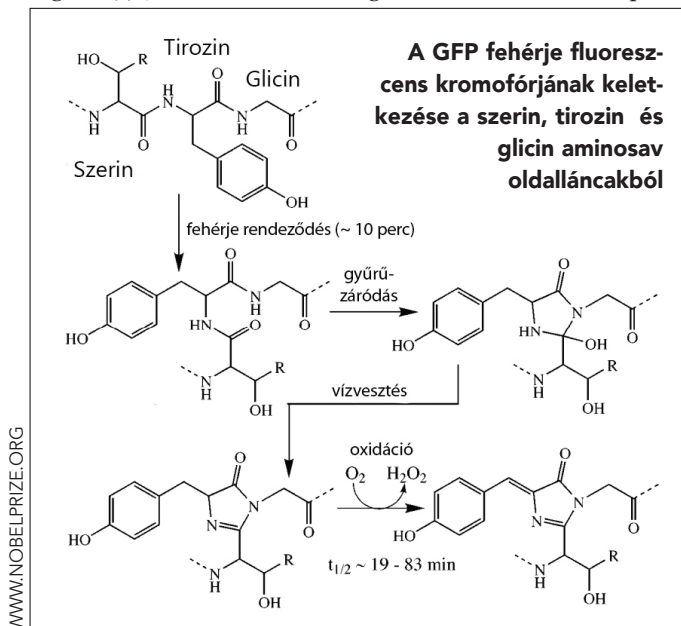
## Hogyan világít?

Meglepő módon még ekkor sem volt ismert, hogyan válik a GFP fluoreszcenssé. A fehérjéket felépítő aminosavak ugyanis fluoreszcensen inaktív vagy csak kevésbé aktív molekulák. A már Shimomura által is leírt, erősen aktív kromofór csoport kialakításához pedig az általános vélekedés szerint szükség lenne valamilyen, a folyamatot katalizáló enzimre. Az a tény azonban, hogy a GFP minden, különböző enzimeket tartalmazó organizmusban működött, arra utalt, hogy az aktív forma nem enzim-katalizált reakcióban keletkezik. A GFP képződésének reakciójára a



A GFP fehérje szerkezete középen a fluoreszcenciáért felelős kromofór csoporttal

kémikus Roger Tsien adott magyarázatot ugyancsak 1994-ben, amikor bebizonyította, hogy molekuláris oxigén hatására a fehérje szerin, tirozin és glicin aminosav oldalláncaiból egy para-hidroxibenzilidén-imidazolinon csoport keletkezik, ami kromofórként viselkedik: az aequorin által kibocsátott kék fényt elnyeli, és helyette zöld fényt sugároz ki. Jellemző módon a



Néhány módosított GFP fehérje kromofórája: kék (BFP), cian (CFP), erősebb zöld (EGFP) és sárga (YFP) fényt kibocsátó változatok

# MEDÚZÁK VILÁGÍTÓ FEHÉRJÉJE

Fluorit kristályok



## MI A FLUORESCENCIA?

A fluoreszcencia szót George G. Stokes alkotta a foszforeszcencia mintájára amikor felfedezte, hogy a fluorit ásványok ( $\text{CaF}_2$ ) ultraibolya fényvel besugározva kéken világítanak. Maga a fluoreszcencia egy olyan folyamat, aminek során egyes molekulák adott energiájú fényt nyelnek el, ennek következtében valamilyen nagyobb energiájú állapotba kerülnek, majd bizonyos idő alatt relaxálódnak, visszaállnak a nyugalmi helyzetükbe és eközben a felvett energia egy részét fénykibocsátás formájában leadják. Mivel azonban az energia egy része a folyamat során elvész (disszipálódik), a kibocsátott fény kisebb energiájú, vagyis nagyobb hullámhosszú lesz, mint a gerjesztő fény. Ehhez a jelenséghez szükségünk van egy olyan molekulára, ami viszonylag könnyen átbillenthető egy magasabb energiájú állapotba. Az ilyen molekulákat hívjuk kromofóroknak.

kromofór sokkal jobban gerjeszhető ultraibolya (UV) fényvel, mint kék fényvel, ezért a gyakorlatban ma inkább az UV fényvel történő gerjesztést alkalmazzák a medúza eredeti kék fényű gerjesztése helyett.

A fluoreszcens fehérjék elterjedéséhez Roger Tsien csoportja jelentősen hozzájárult a mechanizmus tisztázásán túl a kémiai háttér felismerése révén is, ami egyben a továbbfejlesztés útját nyitotta meg. A GFP fehérjében létrehozott pontmutációk segítségével egyéb kromofórokat is ki tudtak alakítani, amelyek más színű fényt bocsátottak ki. Ezáltal lehetővé vált az, hogy több különböző fehérjét lehessen egymás

## AGYSZIVÁRVÁNY

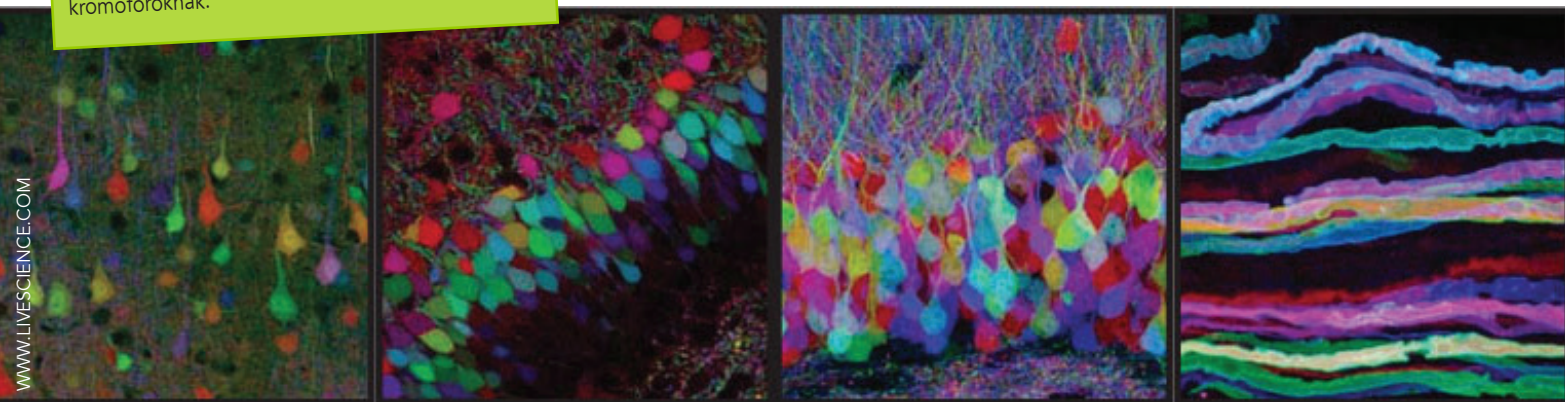
A Roger Tsien által kifejlesztett fluoreszcens fehérjék leglátványosabb felhasználása valószínűleg a brainbow-nak, vagyis agyszivárványnak nevezett módszer, amivel több száz sejtet lehet különböző színnel megfesteni és egymáshoz kapcsolódását egyszerűen, szemmel követni. A korábbi hasonló próbálkozások azon véreztek el, hogy egyetlen színű festéket juttattak be a sejtekbe és így vagy csak kevés sejtet tudtak egymástól megkülönböztethetően megjelölni, vagy pedig nem tudták elkülöníteni az egyes sejteket. Ha azonban három (piros, sárga, cian) színű fluoreszcens fehérje génjét juttatjuk be egyszerre egy állat DNS-ébe, ezeket a génszakaszokat egymás után helyezük el és lehetővé tesszük, hogy tetszőleges kombinációkban forduljanak elő, akkor a sejt elkezdli legyártani a DNS-ben kódolt fehérjét, és a piros, sárga, cian színek valamilyen keverékét kapjuk, mégpedig minden sejtben más-más szint kikeverve.

WWW.WIKIPEDIA.ORG

mellett nyomon követni, ha más-más fluoreszcens fehérjét kapcsolunk hozzájuk. Ma már több tucat különböző színű nyomjelző fehérje kapható a kereskedelmi forgalomban, és a számuk napról napra növekszik.

Összefoglalva tehát ezen felfedezések révén a kémia egy olyan új eszközt adott a biológusok kezébe, amivel addig láthatatlan folyamatokat lehet vizuálisan észlelhetővé tenni. Lehetséges például a rákos sejtek kialakulásának és burjánzásának követése, az idegrendszer megbetegedéseinek vizsgálata, vagy akár az impresszionista festményeket meghazudtoló szépségű „agyszivárvány”-képek készítése.

Héja László



Brainbow technikával megfestett idegsejtek. A módszer a különböző színű fluoreszcens fehérjék véletlenszerű kombinálásán alapszik



# Braun Tibor: A Nobel-díjra érdemes taxisofőr

Interdiszciplináris kémiai kaleidoszkóp

Lexica Kiadó, Budapest 2015



A szerző több éve publikál tudományos ismertető cikkeket, sok közülük a Magyar Kémikusok Lapjában jelent meg. A szóbanforgó könyvről nemrégiben a Magyar Tudományos Akadémia egy ankétot szervezett a Lexica kiadóval együttesen. Tehát nagyon friss a könyv és éppen itt az ideje, hogy felhívjuk rá a kémikus olvasóközönség, elsősorban a diákok, egyetemisták, tanáraik és a kutatók figyelmét.

**B**raun Tibor professzor nagy lelkesedéssel és szakértelemmel írta cikkeit, amelyekből ez a kötet 193 oldalon több alfejezetben számos cikket tartalmaz (összeségében 53 munkát). Egy Előszóval és Kiss Tamás professzor Beköszöntőjével kezdődik, tartalmaz egy Függelékét (amelyben terjedelmi okokból kimaradt, de tematikailag rokon cikkek bibliográfiai adatai található), részletes tárgymutatót, névmutatót, tartalomjegyzéket, és a Lexica Kiadó a “Magyar Tudósok” sorozatában eddig megjelentetett könyveinek borítólap képeit. A könyv ára 3500 Ft.

Mindegyik írás magas színvonalú ismeretterjesztés, némi szószaporítással “tudományos tudományos ismeretterjesztés”-nek nevezhető. Különösen szokatlan az ismeretterjesztési körben az írásokhoz csatolt szigorúan megszerkesztett irodalomjegyzék, ami esetenként meghaladja az 50 művet. Számos ábra színesíti a szövegeket (apropo sajnos az ábrák mind fekete-fehérek és jó szem igényeltetik hozzájuk).

Itt most nincs lehetőség a cikkekről egyedi véleményt alkotni, ill. azokat olvasásra ajánlani, noha kivétel nélkül mind roppant érdekesek. A főbb téma-

körök a tartalomjegyzék alapján: Általános kémia, Gasztrokémia, Biokémia, Automatizálás és robotika a kémiában, Nukleáris kémia, Anyagtudomány, Szerves Kémia, Fullerénkémia, Nanokémia és Grafénkémia. A szerzőnek éles szeme van az érdekes, aktuális témák megtalálására, igen olvasmányosan fogalmaz és ‘ütős’ címekkel látta el írásait. Talán csak egy munkát ragadnék ki a sok közül, aminek címe: Gasztromazochizmus, Csilipaprika-kémia, a Scoville-skála és az ízcsipősségi világrangsor. Cikktársaival együtt a gasztronómia témájában árulkodnak a szerző odaadásáról a táplálkozás tárgyával szemben, egy igazi inyenc tárja élénk lelkesedése objektumait.

Úgy gondolom, hogy ez a könyv ott kell legyen minden magyar középiskola, egyetem, főiskola és kutatóintézet könyvtárának polcain. Lelkiismeretes végigolvasása (ehhez persze kitartás kell) sok fiatalt indíthat el vagy buzdíthat további munkára a kémia nagy tárgyköreiben. Amire a mai kémia-fitymáló világban Magyarországon különösen nagy szükség van!

Nemes László

