

# Kémiai PANORÁMA

2016. évfolyam 1. szám (15. szám)

## MOLEKULASZOBRÁSZAT ÉS MOLEKULÁRIS MOTOR

Kémiai Nobel-díjak 2016.

## TERMÉSZETES VAGY NEM TERMÉSZETES?

A globális éghajlatváltozásról

## JÓTÉKONY BIOMOLEKULA

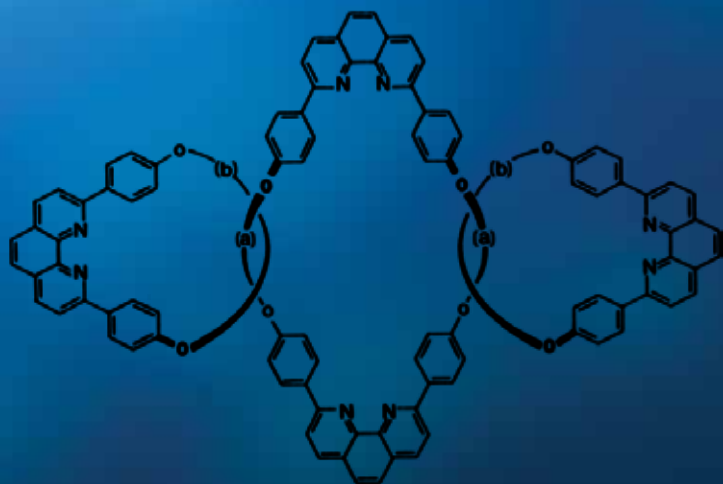
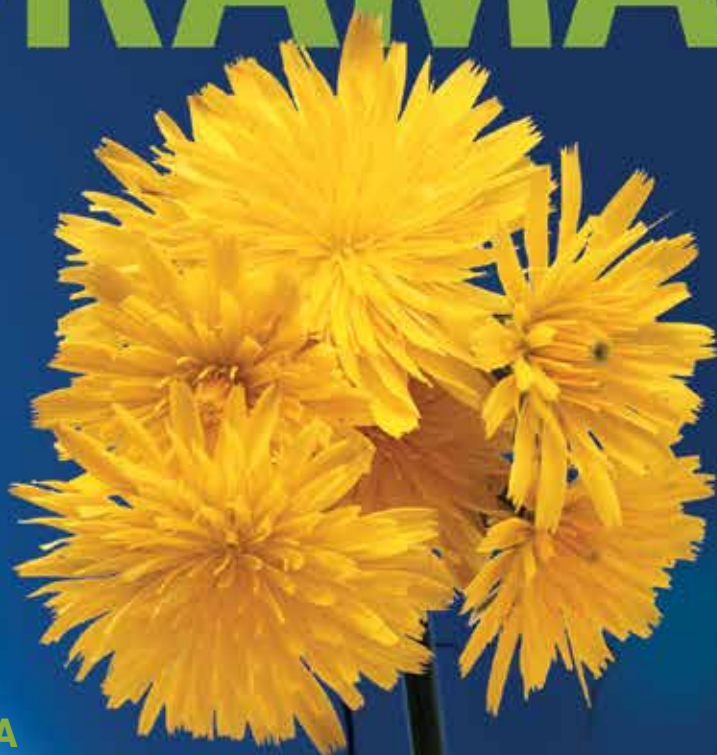
A sokoldalú hialuronsav

## MELLÉKFOGLALKOZÁSA: ALKIMISTA

Newton ismeretlen arca

## MŰKÖDIK-E KÖZTÜNK A KÉMIA?

Örülünk-e egy nyelvi divatnak?



3-Katenán JACS-1985

# TARTALOMJEGYZÉK



**4.** Beköszöntő  
Kedves Olvasónk

Gózon Ákos



**8.** Globális éghajlatváltozás I.  
Természetes vagy nem?

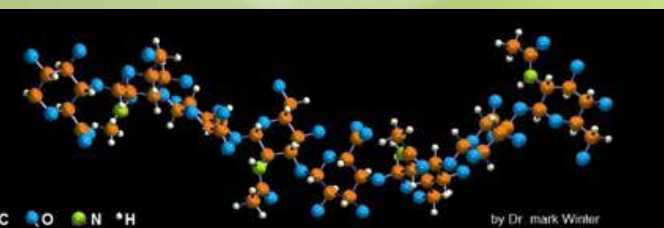
Pálinkás Gábor

**16.** Newton ismeretlen arca  
Mellékfoglalkozása: alkimista



**18.** A sokoldalú hialuronsav  
Jótejkony biomolekula

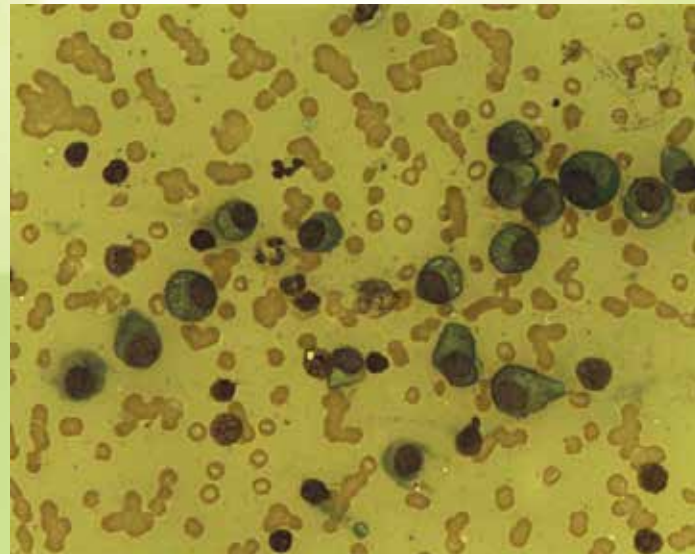
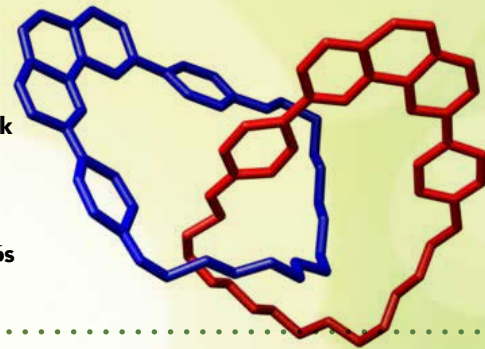
Bóta Attila, Wacha András



**5.** Kémiai Nobel-díjak  
2016

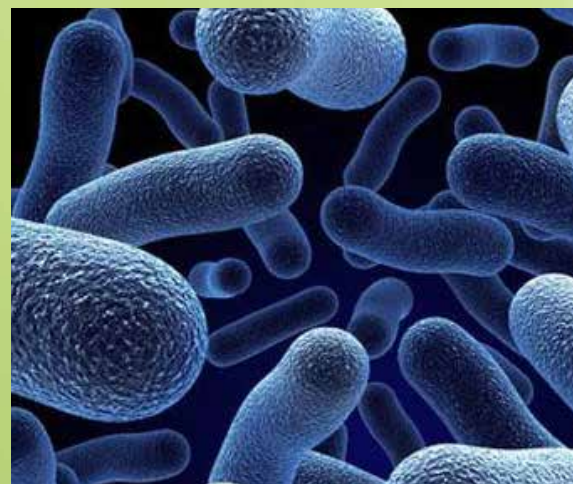
Molekulaszobrászattól a  
molekuláris motorig

Simonyi Miklós



**23.** Programozott sejthalál  
Természetes védekezés daganatok ellen

**24.** Kémia röviden  
Sós evolúció – Az új-generációs  
tabletták – Kémia és környezet: segítség vagy  
akadály?

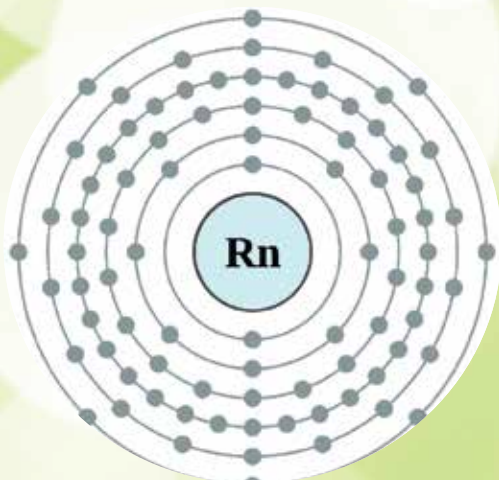




## 30. Izotóp-história

Mit tudsz az izotópról?

Simonyi Miklós



## 38. Gyógyító molekulák növényekben

Körömvirág

Kőszegi Lídia



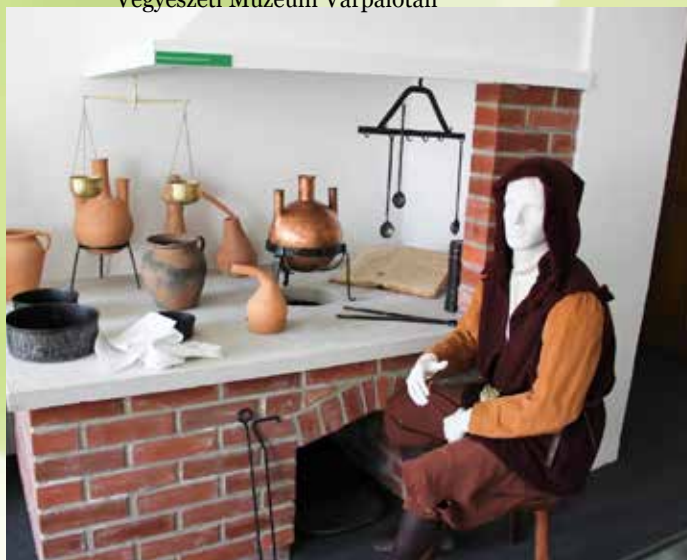
## 27. Nyolcvan éve hunyt el Ernest Rutherford

Rutherford és az atom kutatása

Ménes András – Kracszenits Zoltán

## 40. Kémiatörténet a Thury-várban

Vegyészeti Múzeum Várpalotán





## Kedves Olvasónk!

„**M**űködik közöttünk a kémia” – hallom mind többször az újkeletű szleng kifejezést arra, hogy két ember egymásra talál, vonzalmat érez a másik iránt, vágyik a társára. A szólás eredete nyilván a legbensőségesebb érzelmek háttérben megbújó hormonális tevékenységekre vezethető vissza. Hogy tudományosan mennyire helytálló e mondás, arról lehetne vitatkozni, hiszen az érzéseinkért „felelős” hormonok működése csak részben kémiai, sok elemében inkább biológiai vagy fizikai folyamat.

A nyelvészek sem biztos, hogy szívesen hallják, hiszen a „működik” ige lelki folyamatra történő alkalmazása a magyar nyelvben meglehetősen csikorgós, nehézkes, idegenül hat. Aztán abba sem feltétlenül örömteli belegondolni, hogy milyen távolabbi következtetéseket lehet levonni e kifejezés terjedéséből. Abból ugyanis, hogy mind több honfitársunk egyszerűen nem meri nevén nevezni az érzéseit. Hogy a valóságot megkerülő eufémizmust keres az egyik legszebb emberi érzelmek megnevezésére: a szerelemre.

Ám „vegytisztán” a kémia oldaláról nézve e rövid mondat mégis biztató. Az újkeletű frázisnak a vegyészek vagy a termé-

zetismeret tanárok valószínűleg örülhetnek, hiszen a kémiai tudomány népszerűsítésének egy ilyen nyelvi divat egészen biztosan nagy szolgálatot tesz. Megmutatja a szép oldalát e sokszor – tévesen! – a hétköznapi élettől távolinak tartott, bonyolultnak érzett tudományterületnek. Sokan jöhetnek rá, hogy ha a szeretetet, a vonzódást, a vágyat is le lehet írni a kémia oldaláról, akkor e mesterségesnek érzett tudományág-nak mégis lehet, van emberi arca.

A szólások jönnek-mennek, elképzelhető, hogy a „működik a kémia” is múló nyelvi divat lesz csupán – ám reméljük, hogy az a kis szemléletbeli változás, amit előidézhet a mai szerelmes fiatalokban, s általában a kifejezés használóiban, az hosszú távra közelebb hozhatja a társadalmat és a kémiát egymáshoz. Hogy azt ne mondjuk: tartósan működhet közöttük is a kémia...

**Gózon Ákos**



A szerkesztőség köszönetet mond az MTA Természettudományi Kutatóközpontnak, az MTA Folyóirat-pályázatának, továbbá az MTA Kémiai Osztályának a támogatásáért.

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





# Molekulaszobrászattól a molekuláris motorig

2016. október 5-én a Nobel Bizottság bejelentette, hogy az idei kémiai Nobel-díjat 3 professzornak adják egyenlő arányban megosztva. Ők Jean-Pierre Sauvage (University of Strasbourg, Franciaország), Sir J. Fraser Stoddart (Northwestern University, Evanston, IL, USA, származását tekintve brit/skót), és Bernard L. Feringa (University of Groningen, Hollandia) kutatói.

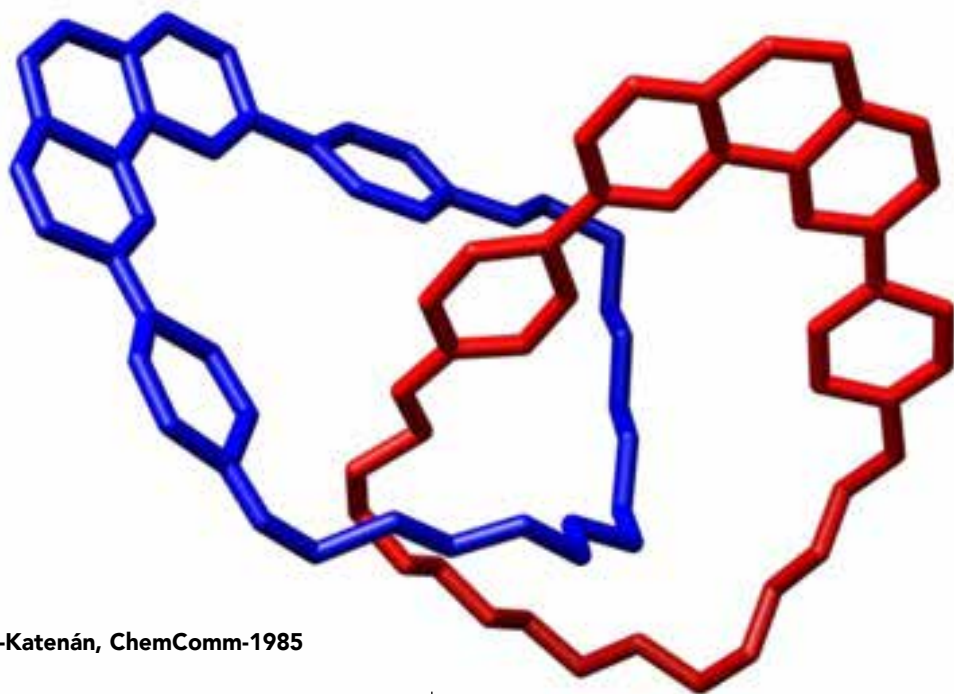
Az általános indoklás hangsúlyozza, hogy a díjazottak a világ legkisebb gépeit hozták létre azért, hogy molekuláris rendszereket egyenlő patthelyzetből olyan energiadús állapotba vitték át amelyben mozgásuk irányíthatóvá vált. A molekuláris gépek a jövőben alkalmazást nyerhetnek új anyagok, molekuláris szenzorok (érzékelők) és energiátároló rendszerek kifejlesztésében.

A történet az 1980-as években kezdő-



Sauvage, Stoddart és Feringa

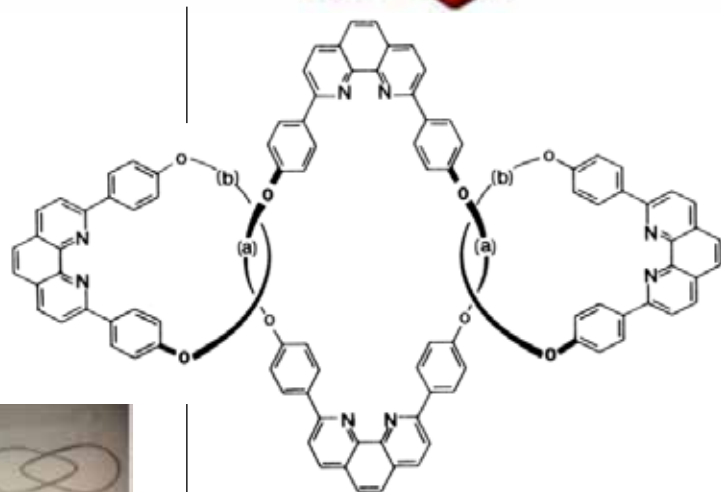
dött, amikor Sauvage-nak sikerült két egymáshoz kémiaiilag nem kötött, de egymásba fűződő gyűrűs molekulát előállítania. A módszer lényege két kifialakú molekula, amelyek közébe nitrogén-heterociklusokat épített be és ezek közös komplexet képeznek egy  $\text{Cu}^+$  ionnal. A kifli szárainak bezárása, majd a fémion eltávolítása KCN segítségével létrehozta a két gyűrűt, ahogy azt az alábbi ábra szemlélteti.



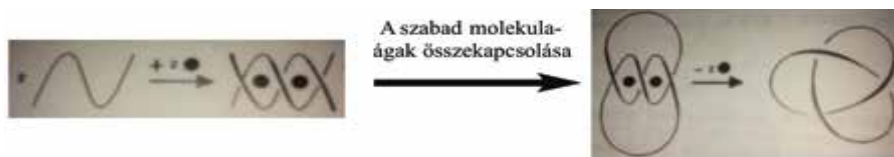
2-Katenán, ChemComm-1985

Az egymásba fűződő két gyűrűt 2-katenánnak nevezte el, amelynek modelje a fenti ábra.

A módszerrel három gyűrű is egymásba fűzhető: ilyenkor egy gyűrűből és két hajlított molekulából kell kiindulni. (jobb oldali ábra)



3-Katenán, JACS-1985

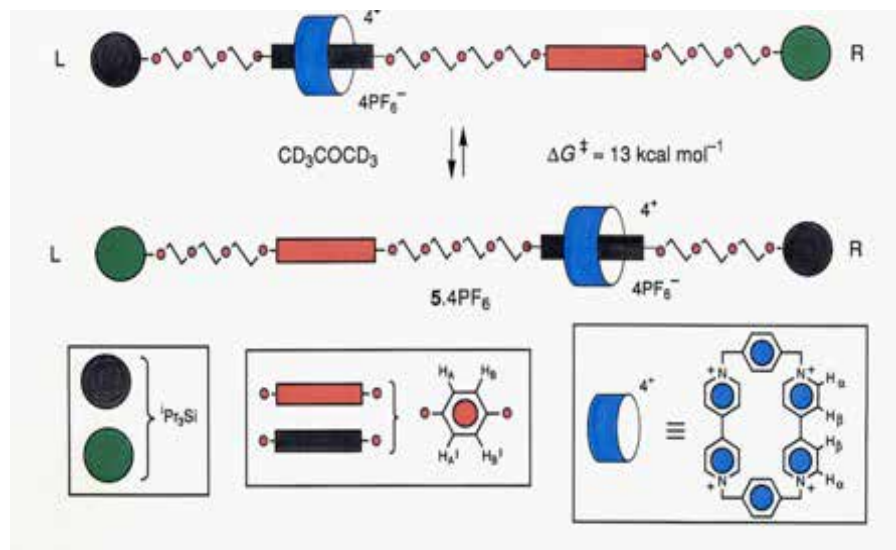


## Molekula-csomó, Heterocycles in Bioorganic Chemistry-1991

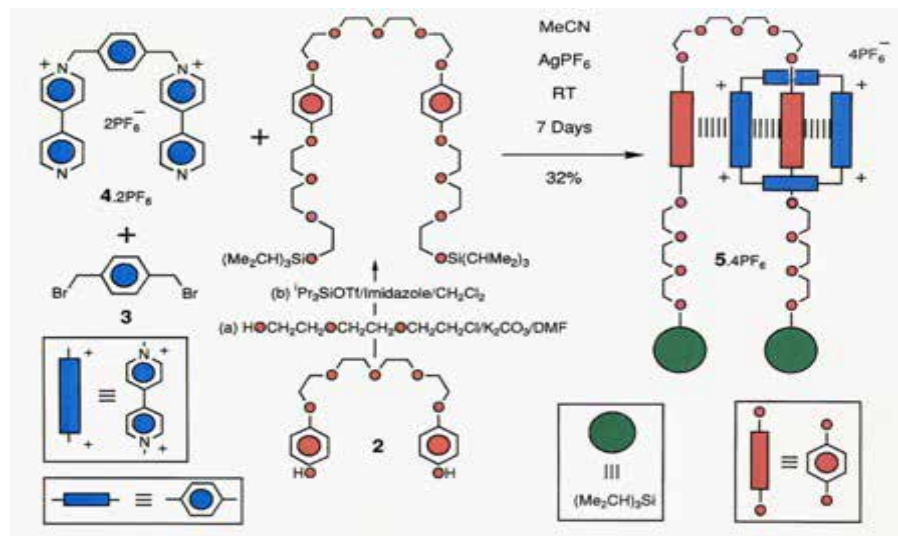
A molekula szobrászat bonyolultabb esete az, amikor két S-alakú molekulát két fémionnal visznek komplexbe, majd a szabad molekulaszárazakat kémiaiilag összekötik és a fémionokat eltávolítják: ilyenkor Möbius-szalag alakú képződmény jön létre, egy olyan molekula, amelyik csomót köt magára. (fenti ábra)

Stoddart olyan szerkezetet állított elő, amelyben a gyűrűs molekula egy molekulaszárra fűződik és ezt rotaxán-nak nevezte el. Tovább lépést jelentett, amikor a gyűrűs szerkezet a molekulaszálon ide-oda mozogni kezdett (molekula-komp).

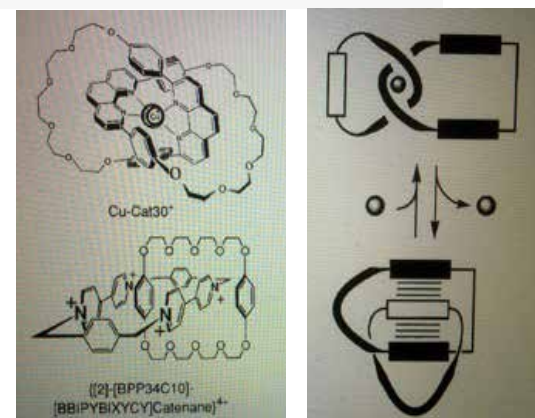
A pirossal jelzett poliéter-molekulaszállba beépítve két hidrokinon molekula található, amelyek a komp megállói. Ezek energiataralma jelentősen megváltozik a 4-pozitívöltésű komp (kék) hatására. Hasonlóan változik a szál két végére kapcsolt, nagy térfogatú triizopropil-szilil ütközők energiataralma (zöld). Ennek következtében a komp két állomáshelye között egyensúly áll be, amelynek szabadenergia különbsége 13 kcal/mol.



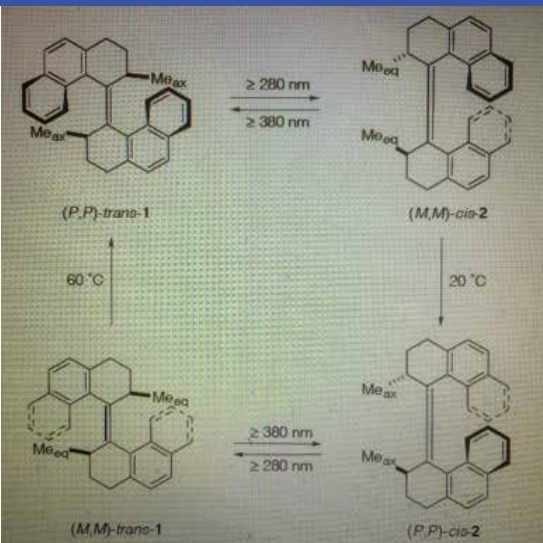
A hidrokinon gyűrű fölött megálló komp a feketével jelzett gyűrű és ütköző felől a másik irányba indul el, majd elérve a másik állomáshelyét visszfordul. A két állomáshely energiakailag egyenértékű. Ekkor fogalmazódik meg, hogy két nem egyenértékű hely közötti mozgás egyirányúvá válhat (JACS-1991).



A komp és a molekulaszál előállítás.



Stoddart és Sauvage közösen dolgoztak ki egy példát arra, hogy egy 2-katenán átalakítása tetszés szerint irányítható legyen. Réz-komplexet tartalmazó 2-katenánt állítottak elő. Ebbe egy sor p-elektronban gazdag és p-elektronban szegény aromás egységet építettek be, amelyek alkalmasak donor-akceptor komplexek képzésére.



Ez a 2-katenán szerkezet kétféle komplex képzésére alkalmas:  $\text{Cu}^+$  ion jelenlétében az egyik, a fémion eltávolításával a másik jön létre. A 2-katenán kémiai szerkezetét és az átkapcsolás elvét az ábra szemlélteti: a fémion (golyó) a kifli elemeknél köti össze a két gyűrűt, fémion hiányában a p-elektron donor (fehér téglalap) és p-elektron akceptor (fekete téglalapok) elemek kölcsönhatása (JACS-1996).

Feringa elsőként mutatta meg, hogy az oda-vissza mozgás után olyan molekula is létrehozható, amelyben az átalakulással járó mozgás egyirányú körben jön létre. Az egyirányúságot királis szerkezettel érte el, az átalakulás egy  $\text{C} = \text{C}$  kettős kötés körül történő cis-trans izomerizáció, amit ultraibolya fényel váltott ki és ezt termálisan indukált helikus inverzió követte elérve ezáltal a  $360^\circ$ -os körforgást:

Az elnevezésekben P és M a jobb-kezes, ill. balkezes helicitásra utal. A négy szerkezet közül a (P,P)-trans-1 molekula a legkisebb energiájú (legstabilisabb). 280 nm hullámhosszú UV-fénnyel történő besugárzás  $60^\circ\text{C}$  hőmérsékleten beindítja az egyirányú körforgást: (P,P)-trans-1  $\Rightarrow$  (M,M)-cis-2  $\Rightarrow$  (P,P)-cis-2  $\Rightarrow$  (M,M)-trans-1  $\Rightarrow$  (P,P)-trans-1  $\Rightarrow$  . . . mivel ekkor mind a fotoizomerizáció, mind a termikus inverzió lejátszódik. A motor tulajdonképpen egy rotor, a molekula alsó feléhez képest a felső fél  $360^\circ$ -os körforgást végez kizárólag az óramutató járásának megfelelő irányban miközben nem történik racemizáció (Nature-1999).

A körforgás egyik feltétele a termális

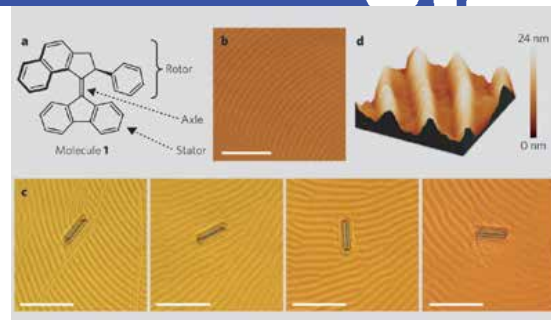
(M,M)  $\Rightarrow$  (P,P) helikális inverzió egyirányúsága mind a trans- mind a cis-izomer esetében. Ennek szerkezeti oka a metilcsoportok térállása: a (P,P)-trans-1 és (M,M)-trans-1 izomerek energiakülönbsége 8,6 kcal/mol azért, mert az axiális metilcsoportok [(P,P)-trans-1, (P,P)-cis-2] kisebb szterikus gátlást okoznak mint az ekvatoriális metilcsoportok.

Feringa az egyirányú forgást mikroszkópos méretben látványossá tette: a célszerűen tervezett motort – amelynek alsó, álló része sík, a felső, rotor része jobb-kezes helicitású – az álló résszel rokon szerkezetű folyadék-kristály filmbe helyezte és UV-fénnyel megvilágította. Ekkor a forgástengelyként szolgáló  $\text{C} = \text{C}$  kettős kötés izomerizációt szenved és helicitása is megfordul jobb-kezesből bal-kezesbe. Az ezt követő  $20^\circ\text{C}$ -on spontán lejátszódó termikus lépés ismét inverzióval jár (bal-kezesből jobb-kezesbe). A két foto-izomerizációs lépés melyek mindegyikét termális inverzió követ összességében léterhozza a teljes  $360^\circ$ -os körforgást.

a) A motor kémiai szerkezete; b) 1% motor-molekulát tartalmazó folyadék-kristály filmjének párhuzamos vonalakat mutató felszíne mikroszkóp alatt; c) 28 mm hosszú üvegpálca forgása a folyadék-kristály felületén  $365\text{ nm}$  hullámhosszú UV-fény hatására. A négy felvétel 15 sec időintervallumban készült és óramutató járásával egyező forgást mutat  $28^\circ$ ,  $141^\circ$ , és  $226^\circ$ -os elfordulással az eredeti állapothoz képest; d) a folyadék-kristály film felületének képe (atomerő mikroszkópos felvétel).

A nm méretű motor által indukált változás a folyadék-kristály szerkezetében a filmre helyezett mikroszkópos méretű üvegpálcát forgásra készíti ugyanolyan irányban, ahogy a film felülete változik. Így a molekula-motor saját méretének 10000-szeresét képes megforgatni. A motor „üzemanyaga” a fényel átadott energia.

A fentiekben ismertetett eredmények jelzik a kémia fejlődését. Míg a XX. század első kétharmadában a szerves szintézis a legbonyolultabb kovalens kötésű vegyületeket tudta előállítani, az 1970-es évektől kezdve a másodlagos kémiai kötések jelen-



tősége nőtt meg az üregek szerkezetű és vendég-ionokat/molekulákat befogadó koronaéterek, ill. kalixarének, továbbá spontán önszerveződő rendszerek felfedezésével (szupramolekuláris kémia); addig a legújabb időkben az egymásba fűződő molekulák mechanikus kötése (Sauvage), a molekuláris tengelyen mozgó gyűrűk (Stoddart) és a tengely körül forgó motorok (Feringa) megvalósítása komplex kémiai rendszerek létrehozását jelzi. Ezeknek ígéretes alkalmazásai új szerkezeti anyagok felfedezésére, kémiai szabályozó rendszerek és molekuláris kapcsolók kialakítására nyújtanak lehetőséget.

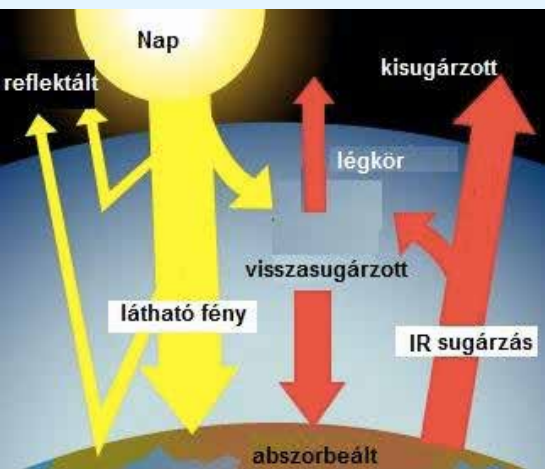
Sauvage munkásságával hazai szakembereink személyesen megismerkedhettek a Kémiai Kutatóközpontban 2005-ben rendezett Bioorganikus Kémiai Konferencia alkalmával, amikor két előadást is tartott. A konferencia utáni városnézésen készült az alábbi foto

**Simonyi Miklós**



**A Bioorganikus Kémiai Konferencia résztvevői, Sauvage a hátsó sorban bal szélről az első.**

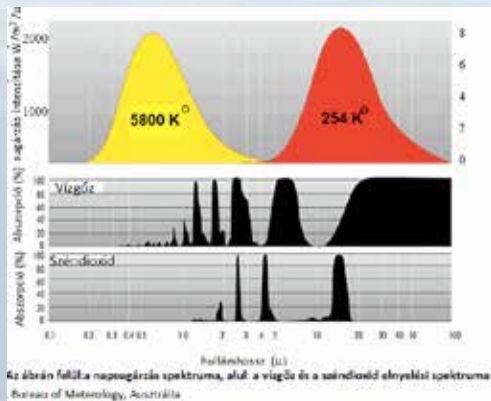
# Természetes



A napsugárzás és a légkör üvegházhatása

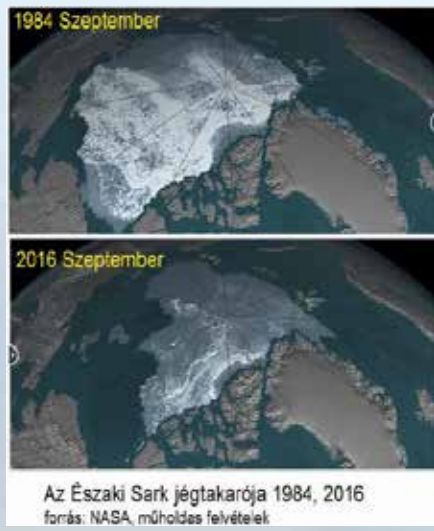
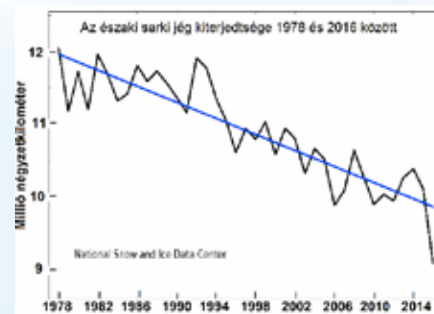
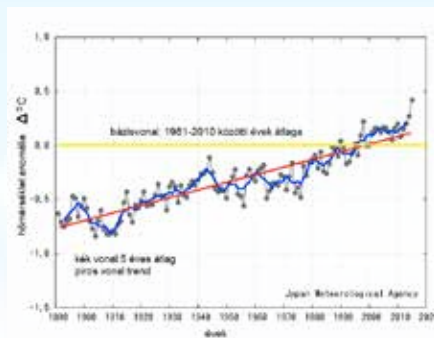
A globális éghajlatváltozás az éghajlat paramétereinek, például a Föld átlaghőmérsékletének változását jelenti az összes éghajlati övezetben. Az éghajlat (klíma) a Föld egy adott régiójának jellegzetes, átlagos időjárása. A Földön több milliárd év alatt számos éghajlati övezet alakult ki. Az éghajlati övezetekben érzékeny egyensúly áll fenn az övezet földrajzi helyén, a napsugárzás felületegységre jutó teljesítménye, a bolygó reflektivitása, (albedó), a légkör összetétele, a bioszféra (élővilág), litoszféra (kőzetek), hidroszféra (víz, például nagy óceáni áramlatok) között. Az egyensúly kialakulásában különösen fontos szerepe jut a légkörnek, az üvegházhatása miatt.

Az üvegházhatás egy a légkört melegítő



Az ábrán felül a napsugárzás spektruma, alul a vízgőz és a széndioxid elnyelési spektruma  
Bureau of Meteorology, Auszália

Sokat hallhatunk, olvashatunk napjaink globális éghajlatváltozásról, az átlagos földi hőmérséklet növekedéséről. Mit is jelent a globális éghajlatváltozás?



Az Északi Sark jégtakarója 1984, 2016  
forrás: NASA, műholdas felvételek



forrás: Field 1941, Molnia 2004

hatás, amelyet a légköri  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  és bizonyos fluorvegyületek eltérő abszorpciója okoz a rövid- és hosszűhullámú sugárzásokra. Ezek a molekulák a beeső napfény elektromágneses hullámaint kevésbé, a földfelszín infravörös sugárzását jelentősen abszorbeálják.

Az éghajlatváltozás bolygónkon nem újkeletű jelenség. A Föld éghajlata kialakulásától kezdve napjainkig állandóan változott. Nagy időskálán hideg és meleg periódusok váltakoztak történetében.

# vagy nem?



Kiribati (Gilbert szigetek)

Napjaink éghajlatváltozásának legmarkánsabb jele a hőmérséklet növekedése világszerte.

1880 óta a Földön az átlagos felületi hőmérséklet 1,4 Celsius fokkal nőtt. A felmelegedés az egész bolygóra hatással van. A Japán Meteorológiai Intézet ábrája az 1981 és 2010 közötti évek átlagos hőmérsékletéhez képest mutatja be a 1880-tól 2015-ig az eltéréseket (hőmérséklet anomália). A korábbi hőmérsékletváltozásokkal összehasonlítva, a jelenlegi változás üteme a szokatlan.

Legnagyobb mértékben az északi Sarkvidéken és az Antarktison figyelhető meg a felmelegedés, mely következtében csökken a több éves sarki jégtakaró kiterjedtsége, megolvadnak a hegyvidéki gleccserek és a belőlük fakadó víz megemeli az óceánok szintjét. Egyre gyakoribbak és intenzívebbek a szélsőséges időjárási

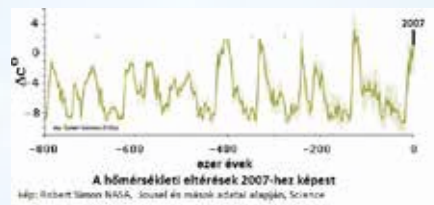
„Az utóbbi évtizedekben általánossá vált az a vélemény, hogy a napjainkban felgyorsult klímaváltozás humán tevékenységre vezethető vissza.”

jelenségek (hurrikánok, árvizek), melyek a Föld lekülönböző régióiban észrevehetően megváltoztatták az ökoszisztémát.

Az Egyenlítő mentén Hawai és Ausztrália között elhelyezkedő szigetcsoporthoz (Kiribati Köztársaság), a klímaváltozással járó tengerszint-emelkedés hosszú távon az Atlanti sorsára juttatja. Két szigetet már ellepett a víz és a többi sziget lakossága is kiköltözését tervezi.

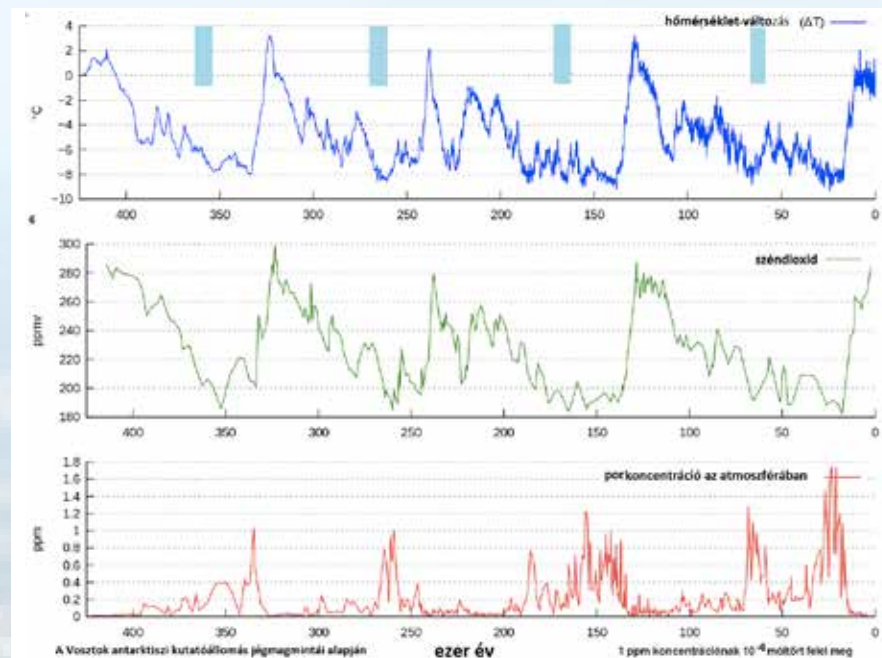
## KORÁBBI KLÍMAVÁLTOZÁSOK

Az utóbbi egymillió évben a klímaváltozások ciklikusan zajlottak le. A földi klíma ciklikusan ingadozott jégkorszakok és meleg periódusok között. A periodikus változásokat periodikus jelenségek, például a földpálya



változása, a napsugárzás intenzitásának változása idézi elő. A jelenségeket modulálta a vulkanikus aktivitás időnkénti megnövekedése. A Föld az utóbbi 800 ezer évben lejátszódott klímaváltozásairól kísérleti adatokkal rendelkezünk paleoklimatológiai (lásd később) vizsgálatok alapján (átlagos hőmérséklet, a légkör széndioxid- és portartalma).

Ebben az időszakban számos nagy jégkorszak ún. glaciális periódus játszódott le a bolygónkon. A glaciális időszakokat a földi átlaghőmérséklet csökkenése, a sarki jégtakarók és gleccserek nagymértékű kiterjedése jellemzi. A glaciálisokat melegebb periódusok ún. interglaciálisok választják el egymástól. Az interglaciális időszakokat a légkör üvegházhatásának felerősödése jellemzi. A periódusok közben vannak kisebb lehűlések (stadiálisok) és kisebb felmelegedések (interstadiálisok) is. Napjainkban interglaciálisban élünk és a legutóbbi jégkorszak mintegy 10 000 éve fejeződött be. A legutóbbi stadiális a XVI. és XVII. század között játszódott le, 1650 körüli



hőmérsékleti mélyponttal (kis jégkorszak).

Érdekes megfigyelni az Antarktiszon hosszú ideje működő Vosztok kutatólaboratórium kísérleti adatai alapján készült ábrán, az utóbbi 400 000 év hőmérsékletének, a légkör  $\text{CO}_2$  és portartalmának összefüggéseit.

A légkör széndioxid tartalmának megnövekedett értékéhez minden esetben interglaciális maximum, megnövekedett hőmérséklet tartozik (megjegyzendő, hogy a lékör metán koncentrációjának változása is hasonló lefutású). Megfigyelhető, hogy a légkör portartalmának (atmoszférikus aeroszol) maximumai, megelőzték a meleg periódusokat. A kutatók kimutatták, hogy az aeroszol klímára gyakorolt hatása függ a koncentrációja mellett, a magasság szerinti eloszlásától is. Magasabb légköri rétegekbe, a sztratoszférába injektálódva redukálja a Föld felszíni hőmérsékletét. Alacsonyabb rétegekben elszorva koncentrációjának növekedése általában melegedést eredményez.

## A KLÍMAVÁLTOZÁST OKOZÓ HATÁSOK

A klímaváltozás okait két csoportba oszthatjuk: természetes hatások és humán hatások. A Föld története során az időjárásviszonyokat kialakító természetes hatások jellemzője, azok hosszú periódusideje, míg a humán hatások csak az utóbbi két évszázadban figyelhetők meg. Az utóbbi évtizedekben általánossá vált az a vélemény, hogy a napjainkban felgyorsult klímaváltozás humán tevékenységre vezethető vissza, mivel a légkör üvegházhatású gázainak koncentrációja a technikai forradalmat követően az utóbbi 200 évben előre nem látott mértékben megnövekedett. Tekintsük először át azokat a természetes hatásokat, amelyek a korábbi klímaváltozásokban szerepet játszhattak. Természetes hatás alatt értjük azokat a hatásokat, amelyek a Föld története során a napsugárzás intenzitásának, a földpálya változásának, a földi légkör alakulásának, a felszín vulkanikus aktivitásának következtében vezettek klímaváltozásra.

## PALEOKLIMATOLÓGIA

A korábbi néhány százmillió évben lejátszódott klímaváltozásokról paleoklimatológiai vizsgálatok adataiból tudunk. Az utolsó évezredben lejátszódott klímaváltozásokról, időjárási eseményekről, történelmi forrásokból is van ismeretünk. Az éghajlati viszonyok adatainak tudományos alaposságú rögzítése mintegy 100 éve kezdődött meg és a műholdak megjelenésével, mintegy 50 éve vált részletessé.

A paleoklimatológia feladata a földtörténeti korok éghajlati viszonyainak rekonstruálása, jellemzése. A paleoklimatológia adatait geológiai vizsgálatokból, jégmintákból, hosszú évezredek alatt tengerfenékre rétegesen lerakódott, megkövesedett, majd a tektonikai mozgások hatására a felszínre jutott kőzetek vizsgálatából, fa évgyűrűk mintáinak analizéséből, és az állatok, növények vagy más élő szervezetek megkövesedett vagy egyéb módon megőrződött maradványaiból nyeri. Adatokkal szolgál a minták zárvényaiban megőrzött gázok összetételéről is. Vizsgálataihoz kémiai, fizikai, biológiai, radiológiai kormeghatározási módszereket használ.

## JÉGMAGOK VIZSGÁLATA

Grönland és az Antarktisz jégsapkájából több ezer méter mélyről kinyert jégmag



kép: Joe Savarino, LGGE

## Jégmagok fúrása Grönlandon



1855 méter mélyről származó jégmag 19 cm-es darabja. A világos gyűrűk nyári, a sötét gyűrűk téli rétegek. GISP2 Grönland

minták szolgáltatnak adatokat az utóbbi nyolcszázézer év éghajlati viszonyairól. A havazáskor a leeső hó kis levegőbuborékokat és légköri port szállít a jégmezőre, melyek aztán beágyazódnak a jégbe. Merve a jégbezárt levegőbuborékban az üvegházhatású gázok, a széndioxid és metán koncentrációját, kiszámítható, hogy hogyan változott ezek koncentrációja mai értékeikhez képest az eltelt idő függvényében. A jégmezőkben a szezonális viszonyok miatt képződő rétegek számából megállapítható az idő, amikor a havazás történt. A rétegek vastagsága a havazás intenzitásáról és a hőmérsékletéről is informál. A rétegek  $^{18}\text{O}$  izotóp koncentrációja változásának ( $\text{d}^{18}\text{O}$ ) mérésével adatokat kaphatunk az óceánok felületi hőmérsékletének változásairól. Az  $^{18}\text{O}$  izotópot tartalmazó víz magasabb hőmérsékleten párolog el. Emiatt a  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  izotóparány nagyobb lesz, ha a víz hőmérséklete megnőtt. A rétegekbe zárt vulkanikus hamu megjelenése segít, a rétegek képződési idejének megállapításában.

## FÁK ÉVGYŰRŰINEK VIZSGÁLATA



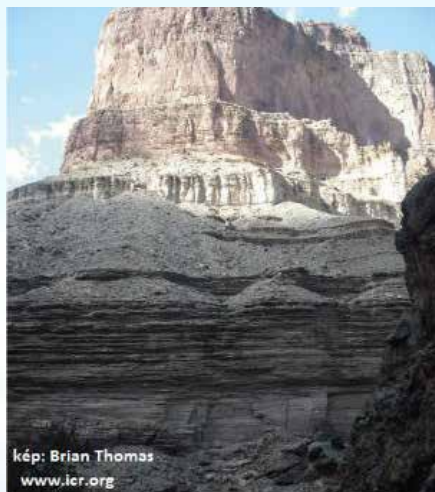
Több mint 1000 éves fa évgyűrű, Redwood Park Kalifornia

A nagyon öreg fák évgyűrűin (Kalifornia délnyugati részén található fenyők egyes példányai ezer évet is elérnek) hosszú évszázadokra visszamenően megfigyelhető



az egyes évek időjárásának alakulása. A különböző időjárásviszonyok között eltérő sebességgel növekednek a fák és emiatt az égvűrűk szélessége is változó lesz. A gyűrűk vizsgálata információt ad a csapadék mennyiségéről és a hőmérsékletről is.

Az égvűrűk történelmi évszámokkal való azonosításával dendrokronológia és az éghajlatnak az égvűrűk segítségével történő vizsgálatával dendroklimatológia foglalkozik.



kép: Brian Thomas  
www.icer.org

Réteges szedimentációs tengeri üledék, Grand Canyon

## AZ ÜLEDÉKEK VIZSGÁLATA

Földünk éghajlatát még távolabbi időkből ismerhetjük meg üledékekből vett lerakódások, fossziliák vizsgálatával. Üledékek lerakódása óceánokban, tengerekben tavakban, mocsarakban és folyómedrekben figyelhető meg. A különböző mélységből feltárt üledékretegek hírt adnak az éghajlati változásokról is, akár több százmillió évre visszamenőleg is.

A vízben szállított és lerakodott üledékek rétegezettek, míg a levegőből szilárd talajra kerülő rétegek nem rétegezettek. (Érdekes megtekinteni a Curiosity űrszonda Mars felszínének réteges lerakódásairól készített felvételeit, melyek folyékony állapotú víz korábbi jelenlétére utalnak.)

## A KLÍMAVÁLTOZÁSOK TERMÉSZETES HATÁSAI

A Föld klímájára története során hatással volt a Nap sugárzási energiájának

változása, a periodikus napfolttevékenység, a földpálya változása, atmoszférájának változása, az óceánok áramlatainak változása, és a vulkanikus tevékenység is.

## A NAP SUGÁRZÁSI ENERGIÁJA

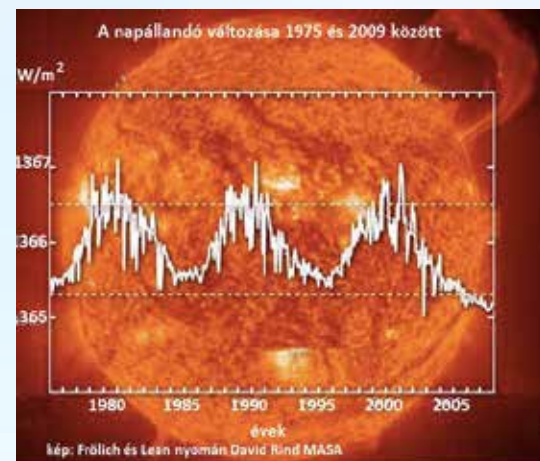
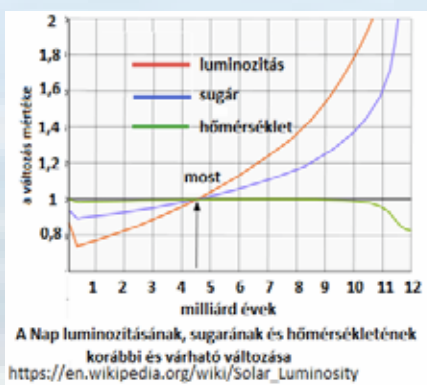


A Nap a földi klímarendszer elsődleges energiaforrása. A bolygónkon kialakuló átlagos hőmérséklet a Földet érő és az azt elhagyó energia különbségének a függvénye. Az 5800 K felületi hőmérsékletű Nap felületegysége által időegység alatt kisugárzott elektromágnes energiát a Stefan-Boltzmann törvény határozza meg,

$$S_N = \sigma T^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 5800^4 = 63 \cdot 10^6 \text{ Wm}^{-2}$$

Ha ezt az értéket beszorozzuk a központi csillagunk felületével, nyerjük a Nap gigantikus összes sugárzási teljesítményét, az un. luminozitását, amely  $3,83 \cdot 10^{26}$  Watt.

A Nap egy gyengén változó csillag, luminozitása változik. Asztrofizikusok modellezték a csillag múltbeli és jövőbeli evolúcióját. A modellszámításokkal kimutatták, hogy bár a Nap luminozitása a földtörténelmi időkben mintegy 30

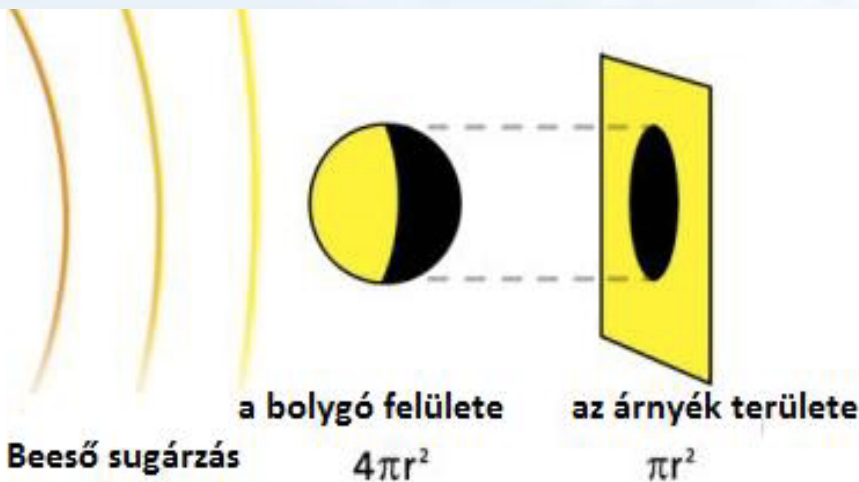
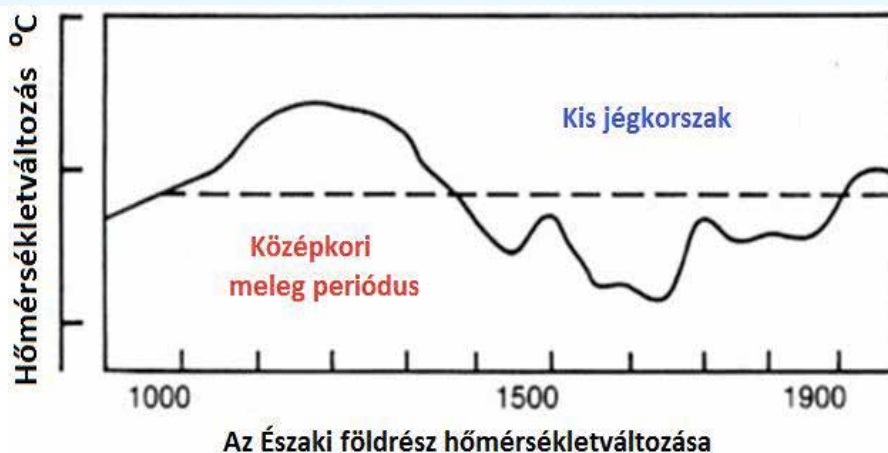
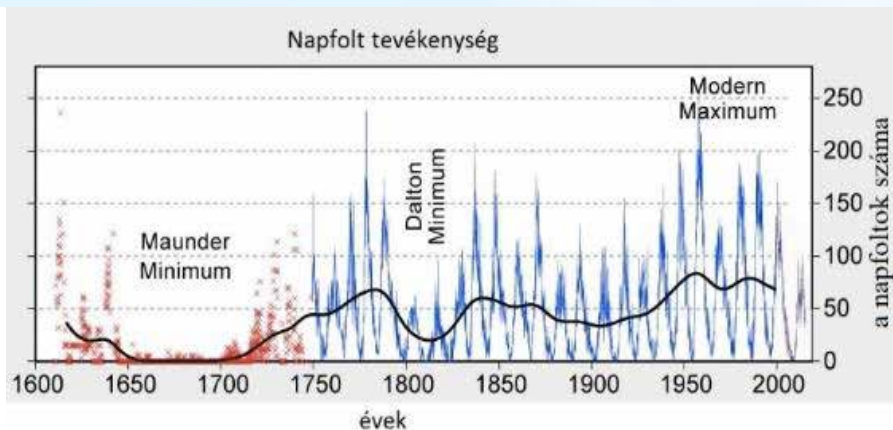


százalékkal megnövekedett, hőmérséklete lényegesen nem változott. Egyébként is változás nagyon lassú folyamat, nem várható, hogy ciklikus klímaváltozásokra hatással legyen.

A Nap luminozitásánk kis, bár periodikus változását okozza a napfolttevékenység is. A napfoltok gyakorisága 11 éves ciklusokat követ.

A napfoltok erős mágneses aktivitású régiók, amelyek a mélyben játszódó forró ion- és gázáramlások hatására létrejövő mágneses viharok eredményei. Valamivel alacsonyabb hőmérsékletű régiók, mint környezetük, emiatt sötét foltnak tűnnek a napkorongon. megfigyelésük már a távcső megjelenésével a XVII. században megkezdődött. Galilei maga is észlelt napfoltokat. Egy átlagos napfolt élettartama néhány nap vagy hét, majd felbomlik A napfoltokat napfáklyák és korona-kilövellések kísérik. A kilövellések miatt bolygónkhoz érkező nagy energiájú töltött részecskékből álló részecskeáram (napszél) és a földi mágneses tér kölcsönhatása mágneses viharokat okoz. A nagy energiájú részecskék a földfelszín azonban nem érik el, mivel a Föld mágneses erővonalai két földköri gyűrűbe rendezik azokat (Van Allen-öv). Ezek a töltött részecskékből álló gyűrűk aztán megakadályozzák a nagyenergiájú részecskék felszínére jutását. Ha a Van Allen-öv nem ejtené csapdába a napszél részecskéit, akkor azokból több érné el a földfelszín, veszélyeztetve ezzel az élővilágot.

# GLOBALIS ÉGHAJLATVÁLTOZÁS I.



kép: American Chemical Society

A ciklikus napfolttevékenység csupán kis változást okoz a napállandó értékében (~2 W/m<sup>2</sup>). Ez alig több, mint 0,01 %. A kutatók nagy többségének az a véleménye, hogy a napsugárzás intenzitásának

változása napfolttevékenységkor nem okoz komoly befolyást a Föld klímarendszerére. Meg kell említeni, hogy bár a napsugárzás intenzitása a napfolt maximum idején kevésbé nő meg, azonban spektrumában

nagyobb mértékben növekszik az ultraibolya sugárzás, és megerősödik a töltött részecskék árama, amely kutatók szerint a sztratoszférában (> 10km) nagyobb felhőképződést okozva, hurrikánok, viharok és esőképződés révén befolyásolhatja a földi klímát. A több felhő miatt kevesebb napsugárzás éri el a felszínt, ezért az átlaghőmérséklet lecsökkenhet.

Érdekes megjegyezni, hogy a 15.-19. századig tartó viszonylag hűvös időszakban a napfoltok száma három alkalommal is minimumot eredményezett. A jelenség pontos oka napjainkban is vitatott. Az átlaghőmérséklet Nyugat-Európában ebben az időszakban 1-2 Celsius fokkal, világszerte pedig 0,5-1 Celsius fokkal volt kevesebb az 1960–1990 közötti időszak átlagánál. Külön érdekes az 1645–1715 közötti 70 éves időszak, az ún. „kis jégkorszak”, amikor alig figyeltek meg napfoltot (Maunder minimum).

A Nap a tér minden irányába sugárzott energiamentiségből, a tőle 150 millió km közepes naptávolságban, a földi légkör 1 négyzetméterére merőlegesen beeső sugárzás teljesítménye (napállandó)  $S_p = 1361 \text{ Wm}^{-2}$ . A napállandót először közelítőleg Pouillet francia fizikus mérte meg 1838-ban egy vízzel telt edényt melegítve és a víz hőmérséklet-változását mérve. Napjainkban a napállandót műholdakkal mérik. Mivel a földfelszín különböző szögben éri a napsugárzás (csak az egyenlítőn éri merőlegesen), emiatt az átlagos sugárzási teljesítményt az ábrán az árnyék területként megjelölt hatáskeresztmetszetre kell vonatkoztatni, amely négyszer kisebb, mint a bolygó felszíne ezért

$$S_{\text{át}} = S_p / 4 = 342 \text{ Wm}^{-2}$$

A napállandó értéke a Nap- Föld távolság négyzetétől függ és kismértékben (~0,01%) ingadozik a napfolttevékenységtől függően is.

A bolygót érő napsugárzás egy része visszaverődik. Egy bolygó fényvisszaverő képességének mérőszáma az ún. albedó (a), a visszavert és a beeső sugárzási energia aránya. A 100% -os albedójú test (a=1) a ráeső fényt teljes egészében



Bolygó	Merkúr	Vénusz	Föld	Mars
$S_{\text{ait}} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$	2290	662	342	145
albedó	0.10	0.75	0.30	0.25
$T_p, (^{\circ}\text{C})$	163	41	-18	-64
$T_{\text{mért}} (^{\circ}\text{C})$	167	462	15	-58

Átlagos sugárzási teljesítmény, albedó, effektív és mért hőmérséklet

kép: American Chemical Society

	nyomás kPa	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar	nyomokban
Vénusz	9300	3,5		96,5		SO <sub>2</sub>
Föld	101	78	21		1	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
Mars	0,64	3		95	2	O <sub>2</sub> , CO

A belső bolygók légkörének százalékos összetétele

visszaveri, a 0%-os albedójú pedig minden fényt elnyel, abszolút fekete test ( $a=0$ ). A bolygó által visszavert sugárzás  $aS_{\text{ait}}$ , az elnyelt energia  $(1-a)S_{\text{ait}}$ . A földfelszín különböző tájai eltérő albedóval rendelkeznek. Minél kisebb egy táj albedója, az annál kevesebb napsugarat ver vissza a légkörbe, így az adott terület jobban fog melegedni. Ha a Föld különböző felszíneit átlagoljuk, megkapjuk a planetáris albedót, mely jelenleg 30% ( $a_p=0,3$ ).

A bolygó felszínének várható hőmérséklete, az un. effektív hőmérséklete ( $T_F$ ), –légkörének üvegházhatását figyelmen kívül hagyva- kiszámítható a Stefan-Boltzmann törvény alapján.

$S_{\text{ait}}(1-a) = \sigma T_F^4$ . A belső bolygókat érő átlagos sugárzási teljesítmény, albedójuk, számított effektív és mért hőmérsékletük a táblázatban látható.

A Merkúr nem rendelkezik légkörrel, a Mars légköri nyomása a földi légköri nyomás csupán százada. Ebben a két esetben a számított effektív hőmérsékletük jól egyezik a mért hőmérséklettel. Más a helyzet a Föld és különösen a Vénusz esetében, amelynél a légköri nyomás a földi érték százszorosa.

Az eltérés oka a légkör későbbiekben tárgyalandó üvegházhatása, amely lényeges tényező a bolygók klímavizonyainak kialakításában.

## A FÖLDPÁLYA PARAMÉTEREINEK VÁLTOZÁSA

A jégkorszakok csillagászati eredetét már a XIX. században felismerték. A Föld forgástengelyének és pályájának változásai és a Földre jutó napsugárzás közötti kapcsolatot Milutin Milankovich szerb matematikus és építész tárta fel az elmúlt század harmincas éveiben. A kapcsolatok matematikai megalapozását nevével Milankovich elméletnek nevezték el. Az elmélet figyelembe veszi a változó Nap-Föld távolságot, a Föld forgástengelyének ingását (precesszió), valamint forgástengely szögének változását, amelyek hatással vannak a Földre jutó napsugárzás mennyiségére.

## A FÖLD FORGÁSTENGELYÉNEK BILLEGÉSE, PRECESSZIÓ

A forgástengely 23 ezer év alatt ír le egy teljes kört a csillagokhoz képest. A

precesszió határozza meg, hogy egy adott félgömbön a nyár a földpálya napközeli vagy naptávoli pontjára esik-e.

## A FÖLDTENGELY HAJLÁSSZÖGÉNEK VÁLTOZÁSA

A forgástengely iránya jelenleg a Föld keringési síkjára állított merőlegessel 23,5 fokos szöget zár be. Ez a szög 41 ezer éves periódussal ingadozik, 21,5 és 24,5 fok között. A hajlásszög növekedésének hatására a nyarak melegebbek, a telek hidegebbek lesznek.

## A FÖLDPÁLYA EXCENTRICITÁSÁNAK VÁLTOZÁSA

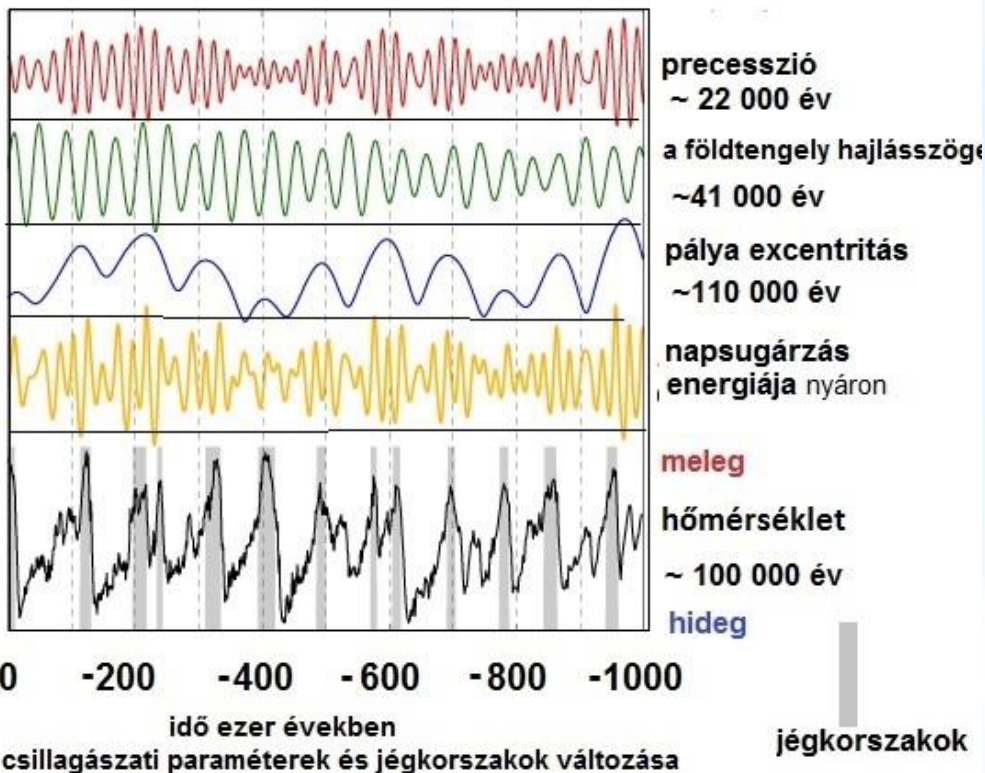
A pálya 100 ezer éves periódussal változtatja alakját: megnyúlik, nagy excentricitású ellipszis alakot ölt, majd ismét közel kör alakúvá válik. A pálya excentricitása 0-0,07 között változik. Jelenleg csökkenő értékű és 0,016 az értéke. Ha az excentricitás maximális, a bolygót érő napsugárzás energiasűrűsége 25-30 százalékkal is eltérhet a pálya legközelebbi és legtávolabbi pontjában. Ha nő a pálya excentricitása, akkor nő a különbség a Nap és a Föld legkisebb és legnagyobb távolsága között, redukálva vagy növelve a Földet különböző szezondek elérése napsugárzást. Ennek az a következménye, hogy az egyik félgömbön szélsőségesebb, a másikon pedig mérsékeltbébbé válnak az évszakok. Ez az oszcilláció a legfőbb oka a földi jégkorszakok kialakulásának.

## A FÖLD LÉGKÖRÉNEK VÁLTOZÁSA

A Földet érő napsugárzás az elsődleges energiaforrása a Föld klímarendszerének. A másik nagyon fontos tényező a Föld légköre, amely szabályozza, hogy a napenergia hányad része jut el felszínre és hányad részét képes visszazugározni a felszín a világűrbe. A légkör jelentős változásokon esett át történetének hosszú ideje alatt, azonban kevés és hiányos kísérleti anyaggal rendelkezünk a változás részleteiről. A bolygónk jelenlegi atmoszférája megközelítőleg 200 millió éves. Tekintsük át,

# GLOBALIS ÉGHAJLATVÁLTOZÁS I.

## Milankovich ciklusok



szakaszban 2,5-3,8 milliárd évvel ezelőtt a légkör nem tartalmazott oxigént. Az óceánok is oxigénhiányosak voltak. A második szakaszban 1,85-2,5 Mrd év közötti időszakban megkezdődött az oxigénfejlődés az óceánokban. Tengeri növények a vízben oldott  $\text{CO}_2$ -t megkötötték, algák fotoszintézise során vízből és  $\text{CO}_2$ -ből szabad oxigén keletkezett. Kezdetben az oxigén az óceánmeder és a szárazföldi felszín redukált állapotú ásványainak oxidációjára fordítódott. Mintegy 2,5 milliárd éve a folyamat befejeződött. Az  $\text{O}_2$  parciális nyomása 0,02-0,04 atm közé eshetett. A harmadik 0,85-1,85 Mrd év közötti szakaszban megindult az oxigén felszabadulása az óceánokból, de először abszorbeálódott a felületi területeken. A légkör oxigén tartalma kezdetben nem nőtt. A negyedik szakaszban az óceánok telítődtek és a felszabaduló oxigén, megnövelte a légköri oxigén koncentrációját, parciális nyomását.

A vörös és zöld vonalak közé zárt sáv a légkör becsült oxigén komponensének parciális nyomását mutatja be üledékes anyagok vizsgálatából származó adatok alapján.

A komponensek parciális nyomásának összege adja a rendszer összenyomását (Dalton törvény)

A légkör mai oxigéntartalma az ötödik az utolsó 500 millió évben alakult ki. A periódus végén a légköri oxigén parciális nyomása elérte mai értékét (0,21 atm). A légkör oxigéntartalma erősen fluktuált az utolsó szakaszban. 280 millió évvel ezelőtt az oxigén légköri koncentrációja megnőtt, elérte a 30 %-ot. Szigorú magyarázat erre még ma sem ismeretes. A kutatók szerint ennek valószínű oka a szárazföldi növényzet kialakulása, a fotoszintézis intenzív megindulása, a növények intenzív oxigén termelése a légkör széndioxidjából. Az oxigénszint ezt követő visszaesésére több valószínű magyarázat is létezik. Az egyik a csökkenés okát, a megnövekedett mennyiségű szerves anyag oxidációjára vezeti vissza. Egy másik, az intenzív vulkáni kitörésekkor felszabaduló széndioxid megjelenését, a légkör üvegházhatásának megnövekedést teszi

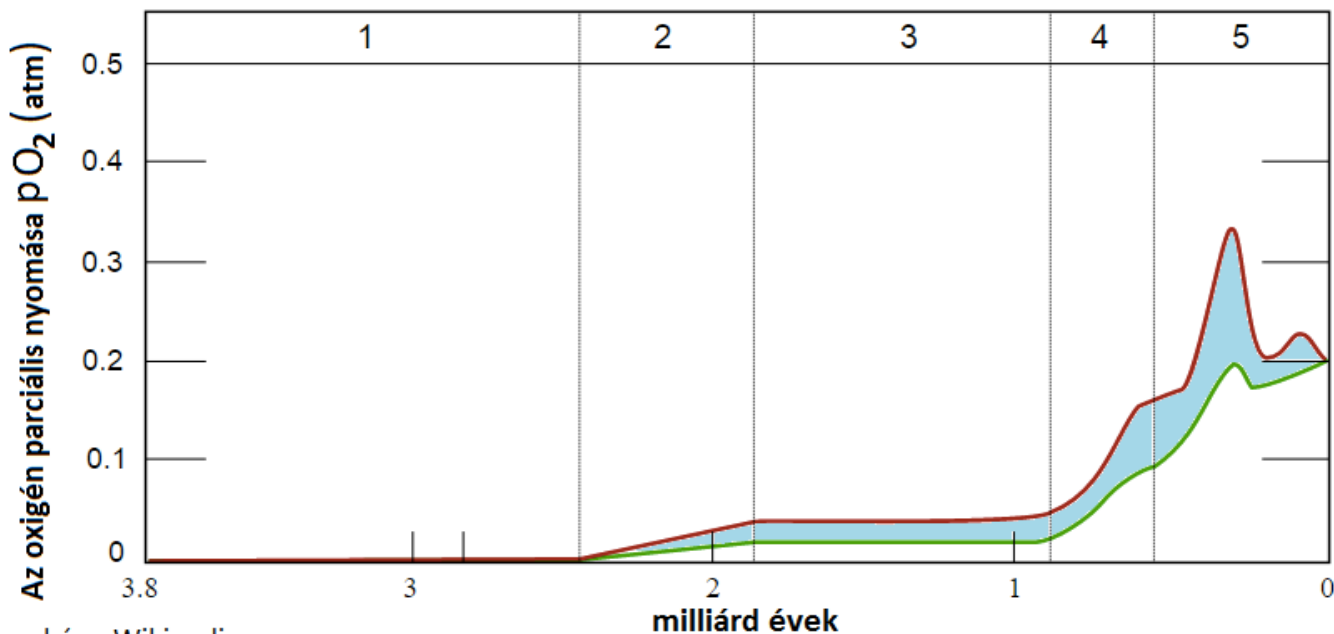
milyen ismeretekkel rendelkezünk arról, hogy hogyan alakult ki mai összetétele.

A Föld kezdeti óslégköre redukáló légkör volt. Hidrogén mellett valószínűleg főként ammóniát, metánt és vígőzt tartalmazott. A planetáris ködből kialakult bolygócsíra valószínű maga is jelentős mennyiségű vizet hordozott. Az első 400-500 millió év alatt a bolygó vulkánjai jelentős mennyiségű széndioxidot és vízpárát is injektáltak a légkörbe. Megnövekedett a légkör üvegházhatása és ennek hatására a felszín hőmérséklete is. Az intenzív meteorit és aszteroida bombázás nagymennyiségű oxidálószerrel és további vízzel gazdagította a földfelszínt és a légkört is. A metán és ammónia oxidációja légkörben tovább növelte nitrogén, széndioxid és vízpára koncentrációját.  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Ezt követően a korai légkört, szénmonoxid és vízgőz komponensű légör váltotta fel. Mintegy 3,8 milliárd éve csökkent le annyira a felszín hőmérséklete, hogy a légkörből kicsapódott vízből és a felszíni jégből, kialakulhatott a Föld hidroszférája, óceánjai. A következő másfél

milliárd évben a víz, kalcium és magnézium vegyületeket oldott ki a kőzetekből. A légkörből a vízbe oldódó  $\text{CO}_2$  jelentős része, a kioldott vegyületekkel karbonáttá alakulva, üledékként kivált és kőzeteket alkotott, csökkentve így a légkör széndioxid tartalmát. Az óceánok mélyén az első élő szervezetek kialakulásával a következő másfél milliárd évben indult meg a biológiai evolúció. Az első élőlények sokáig csak a tengerek mélyebb rétegeiben élhettek, az ózonréteg hiányában a felszínt érő pusztító károsító sugárzások miatt. Ebben a





kép: Wikipedia  
Heinric D. Holland

## Az oxigén megjelenése a földi légkörben

felelőssé a csökkenésért. Ez időszakban alakult ki a sztratoszférában 20-25 km magasságban a Földet körülvevő ózonréteg ( $O_3$ ) is a Nap ultraibolya sugárzásának hatására az oxigén molekulákból. Az ózonréteg pozitív hatása, hogy elnyeli a Naptól érkező káros ultraibolya sugárzást. Ez nagyon fontos esemény volt a légkör fejlődésének történetében, mivel a réteg nélkül nem létezhetne szárazföldi élet. A Földet érő intenzív ultraibolya sugárzás elroncsolná az élő szervezetek sejtjeit, DNS molekuláit.

A szakasz végén kialakult a légkör oxigén koncentrációjának mai 21%-os értéke. Ezt követően is számos alkalommal változott a légkör üvegházhatású gázainak koncentrációja, meteorit és aszteroida becsapódások vagy gigantikus vulkáni kitörések és nagy kiterjedésű erdőtüzek miatt, erősítve vagy gyengítve az üvegházhatást, növelve vagy csökkentve a felszín hőmérsékletét. A felszíni hőmérséklet változásairól részletes adatokkal azonban csak az utolsó egymillió évből rendelkezünk.

Fontos megjegyezni, hogy a mai oxigén koncentráció néhány százalékos változása kedvezőtlen hatással lenne a Föld bioszférájára. Néhány százalékkal kevesebb oxigén nem elegendő a jelenlegi bioszféra fennmaradásához. Néhány százalékkal több,

mérgezést és nagyterjedésű tüzeket okozna. A légkörünk kémiai stabilitása, jelenlegi kémiai összetétele, kulcsfontosságú a bioszféra számára, mert jelentősebb változása során évmilliók szükségesek az élővilág alkalmazkodásához.

### VISSZACSATOLÁSI MECHANIZMUSOK

A klímaváltozásban igen fontos szerepet játszanak a visszacsatolási jelenségek is, a hatást erősítő (pozitív visszacsatolás) vagy a hatást csökkentő, lassító (negatív visszacsatolás.). Pozitív visszacsatolási mechanizmus lép fel például az üvegházhatású gázok koncentráció növekedésekor, amely felszíni hőmérséklet-növekedéshez vezet. A hőmérséklet növekedésekor a hó és a jég olvadni kezd. Az olvadás hatására a felszín és a vízfelületek sötétebbé válnak, csökken a bolygó albedója. A sötétebb felszín több hőt nyel el és tovább erősíti a hatást, fokozza az olvadást.

A jég - albedó visszacsatolás erősíti a kezdeti hatást. A légkör üvegházhatású gázainak növekedésekor megvalósuló hőmérséklet növekedés növeli a vizek párolgását is, amely hatására növekszik a légkör páratartalma, szintén tovább erősítve az üvegházhatást. Ez is pozitív visszacsatolás. A páratartalom növekedése megkétszerezheti az üvegházhatású gázok hőmérsékletnövelő

hatását. Egy másik összetett visszacsatolási mechanizmust indít el a felhők megjelenése a légkör vízpára tartalmának növekedésekor. A felhők egyrészt növelik a bolygó albedóját, reflektálják a beeső napsugárzást, hűtik a Földet (negatív visszacsatolás). Másrészt jobban elnyelik a felszín infravörös sugárzását, emiatt növelik az üvegházhatást (pozitív visszacsatolás). Az, hogy melyik hatás erősebb, számtalan tényezőtől függ. Függ a földrajzi helytől, a felhő páratartalmától, a felhők magasságától, portartalmától és élettartalmától is.

Áttekintettük a Föld korábbi klímaváltozásaira vezető hatásokat. A jelenkori klímaváltozást okozó hatásokkal a következő számban fogunk foglalkozni.

**Pálinkás Gábor**

### KISLEXIKON: ALBEDÓ

A Földet elérő sugárzás visszaverődési mutatója. A visszaverődés nem egyenletes a teljes felszínen. Az albedo értéke azt adja meg, hogy a visszavert sugárzás hány százaléka a beesőnek. Minél kisebb egy táj albedója, a talaj annál kevesebb napsugarat ver vissza a levegőbe, így az adott területen nagyobb melegedésre számíthatunk. Ha a Föld különböző felszíneit átlagoljuk, megkapjuk a planetáris albedót, ez jelenleg 30% körüli érték.

# Mellékfoglalkozása: alkímista



Sir Isaac Newton  
a tudománytörténet  
kimagasló  
génusza volt.  
Tudta, hogy  
génusz és nem  
szerette pazarolni  
idejét.

**A** nagy angol fizikus és matematikus 1642. december 25-én született, a társaságot nem nagyon kedvelte és ritkán volt távol lakhelyétől. Nem szerette a sportot, nem játszott hangszereken és nem lovagolt. Nem kedvelte a verseket és amikor egyszer elment az operába, a harmadik felvonás előtt otthagyta az előadást. Nem volt házas és nem tudunk romantikus kapcsolatáról. 83 éves korában társ nélkül halt meg.

„Nem emlékszem, hogy egyszer is pihenni ment valahova, mivel arra gondolt, hogy minden óra, amelyet nem a munkájának szánt, elveszett idő lett volna” mondta asszisztense. Érdekes azonban, hogy munkássága nem csak a mozgás egyetemes törvényeire, a gravitációs vonzás törvényszerűségeire terjedt ki – amelyek alapján ma a Mars-robotok

eljuttathatók a Mars felszínére – és nem csak a fény spektrális tulajdonságaival foglalkozott. Newtonnak volt egy másik, nagyban rejtve maradt intellektuális passziója: az alkémia. Newton komoly alkímista volt. Három évtizeden keresztül az egyik éjszakát a másik után töltötte egy kemence mellett, keresve az egyik elem másik elembe történő átalakításának lehetőségét. A tény korábban is ismert volt, alkímista tevékenységének részletei, kiterjedt alkímista írásainak feldolgozása napjainkban vált publikussá.

Hogy lehet, hogy Albert Einstein által a mindenkori legnagyobb fizikusnak nevezett Newton, akit James Gleick a modern világ főépítészének nevezett, egy igazi tudós alkimiával foglalkozott, amelynek legfőbb célja az ólom arannyá alakítása volt?

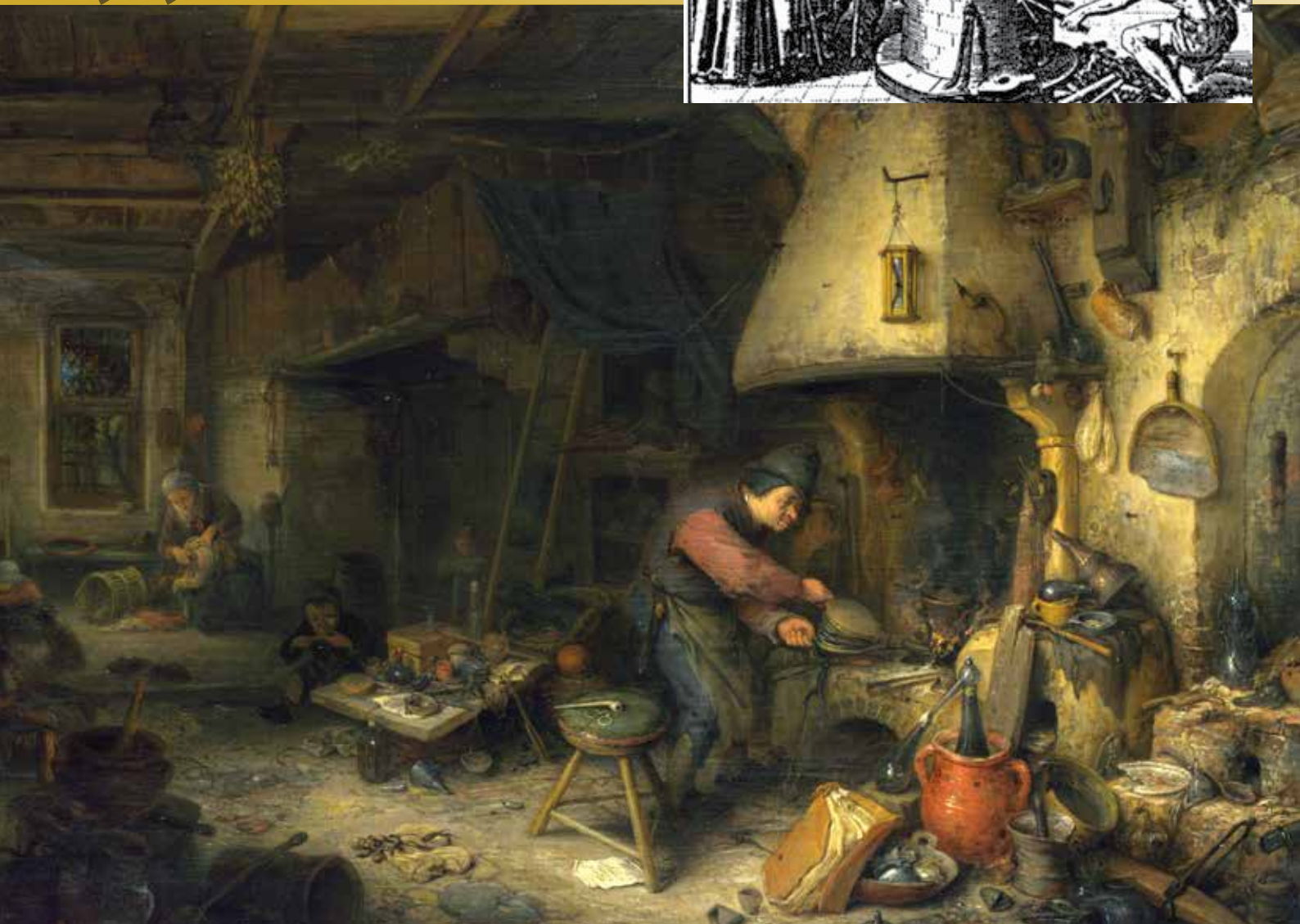


Zavarodott volt Newton? Talán a higanygőzök miatt, mint azt többen feltételezték? Mohó volt, vagy makacsul vak a tényekhez?

William Newman szerint – aki az Indiana Egyetem történész és tudományfilozófus professzora Bloomingtonban – egyik sem. „Sir Isaac az alkímista – mondja Newman – nem volt kevésbé szenvedélyes és kompromisszumot elkerülő tudós, mint Sir Isaac a Principia Mathematica szerzője.” Abban az időben egy sor elméleti és tapasztalati ismeret szolgált alkímia elveinek komolyan



Newtonnak volt egy réjtve maradt  
intellektuális passziója: az  
alkímia.



vétele mellett. Hittek abban, hogy az anyagok alkotórészeikre bonthatók és ezek az alkotórészek ismét egyesíthetők egy másikká, egy kívánatosabb anyaggá.

Newton számára teljesen természetes volt hinni az alkimiában, mint ahogy a XVII. század kísérleti tudósainak legtöbbje is hitt az alkímia lehetőségeiben. Az

alkimisták nem mindegyike foglalkozott az elemek átalakításával, vagy nem csak azzal foglalkozott. Munkájuk nyomán számos új gyógyszer, fényesebb festék, erősebb szappan és erősebb ital jött létre. „Az alkímia a középkorban azonos volt a kémiával, ami számos más dologra is kiterjedt, mint csupán az elemek

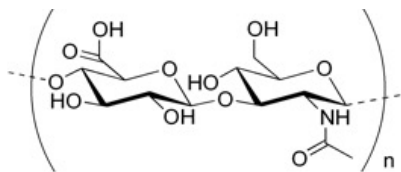
átalakítására” – mondta Dr. Newman. Ez igaz volt Newton számára is. Alkímiai vizsgálatai vezettek optikai felfedezéseihez is. Annak felismeréséhez, hogy a fehér fény színes sugarak keveréke és ahhoz, hogy a napfény prizmán áthaladva a szivárvány színeire bomlik és lencsével ismét fehér napfényé egyesíthető.

# Jótevény biomolekula

Az élő szervezetben előforduló óriásmolekulák fontos képviselője a hialuronsav, másnéven hialuronán. Pontos szerkezetét 1934-ben Karl Meyer az USA-ban élt német biokémikus állapította meg.

## ÁLTALÁNOS TULAJDONSÁGOK

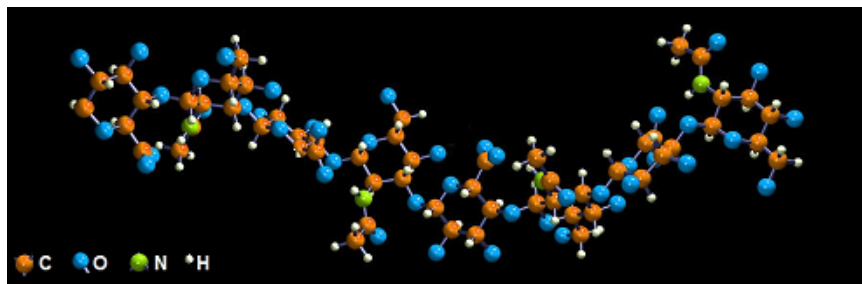
A hialuronsav valójában egy polimermolekula, amely ismétlődő diszacharid egységekből áll. Az alkotó cukormolekulák és származékaik az életfunkciókhoz kapcsolódó szintézisekben vesznek részt, míg a belőlük felépült makromolekulák egészen más funkciót töltenek be az élő szervezetekben. Például a lágy szövetekben a sejteket tartják össze vagy a mozgás során elmozduló részek csúszását, kenését biztosítják az állati és emberi szervezetekben. Az alapegység D-glükuronsavból és D-N-acetilglükózaminból áll.



(1. ábra).

**A hialuronsav felépítését bemutató szerkezeti képlet a D-glükuronsavból és D-N-acetil-glükózaminból álló alapegységgel. Az ismétlődő diszacharidok száma (n) ezres, tízezres nagyságrendű.**

Az alapegység körülbelül 400 g/mol móltömegű, ezért belőle sok tízezer egység kell, hogy vízkilépést követően fölépülhessen a természetes hialuronsav esetében megfigyelhető néhány százezres, milliós molekulatömeg. A D-glükózból származtatható D-glükuronsav karboxil csoportja következtében gyenge sav, amelyre a polimer neve is utal. Az alap diszacharid mindkét molekulája



A nagy molekulatömegű hialuronsav polimer egy részletének modellje

Kép: Mark Winter

fontos láncszeme a szervezetben zajló anyagcsere folyamatoknak. Első megközelítésben az összekapcsolt diszacharidok sokasága vékony fonalszerű láncot formál. A polimerlánc futhat egyenesen, majd bizonyos lineáris szakasz után gombolyagot formál, majd újból egyenesen fut tovább.

Az alkotó cukormolekulák hidroxil, karboxil és acetamid csoportjai polárisak, ennek megfelelően a hialuronsav vízben jól oldódik. A karboxil csoport a közeg pH értékétől, továbbá az oldatban lévő más ionok fajtájától és mennyiségétől, valamint a hőmérséklettől függő mértékben disszociál, így a polimerlánc szegmensei negatívan töltötté válnak. Ennek következtében a hialuronsav a vízben polielektrolitként van jelen. A negatív töltésű polimerlánc leggyakoribb pozitív töltésű ellenionja a nátrium: a vízben oldott óriásmolekulát e fémionok felhője veszi körbe. A nátrium ion helyett egyéb más egyértékű, vagy kétértékű ionok is jelen lehetnek a hialuronsav környezetében. A gyakorlatban a kísérletek legnagyobb részében a hialuronsav természetes előfordulásának megfelelő formáját, a nátrium-hialuronátot alkalmazzák. A nátrium-hialuronát vízben jól oldódik. Egy tömegszázalékos vizes oldata sűrű,

viszkózus, átlátszó folyadék. Nagymértékű vízmegkötő képességére jellemző, hogy például az 1,5 MDa tömegű nátrium-hialuronátból közelítőleg maximum 10 %-os oldatot tudunk készíteni. Ez azt jelenti, hogy a hialuronsav nátrium sója hozzávetőlegesen egymillió vízmolekulát tud megkötni. Ez szemlélteti a hialuronsav kulcsszerepét az állati és az emberi szervezetekben.

*A Dalton atomi tömegegység a <sup>12</sup>C atom (a szén legstabilabb izotópjá) tömegének egy tizenketted részze.*

A hialuronsav (valamint annak kondroitin-szulfát nevű származéka) sokszor kapcsolódik fehérjékhez, ami által proteoglikánoknak nevezett fehérje-hialuronsav (kondroitin-szulfát) komplexek jönnek létre. A hialuronsav és annak származékai legfőképp az

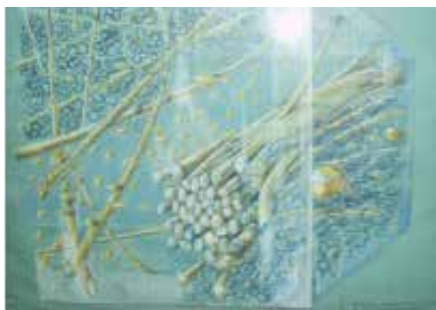
„Képet alkothatunk arról, hogy e kis túlzással csodaanyagának nevezett biopolimer milyen funkciókat lát el az emberi szervezetben.

”



extracelluláris mátrixban (sejtek közötti tér) található, amely megjelenését tekintve sűrű és viszkózus, gélszerű rendszer. A hialuronsav laza hálózata átszövi ezt a géles állapotú, biomátrixnak is nevezett összetett rendszert és kémiai tulajdonságánál fogva megtartja a vizet, biztosítva a gélszerű állapot és egyben a szükséges szintű mechanikai stabilitás fenntartását. Életünk során testünk víztartalma fokozatosan csökken, amelyre a kiszáradó és ráncosodó bőr hívja fel figyelmünket. A kozmetikai krémekben bevitt hialuronsav révén lehetőség van a bőr víztartalmának növelésére, ezáltal annak rugalmasságát visszanyerni. Emellett a hialuronsav szerepe még ennél fontosabb dologban, a sebgyógyulási folyamatban is megnyilvánul. A 3. ábrán bemutatott rajz alapján elképzelhetjük, hogy a biomátrixban futó hialuronsav szálak lesznek a belső és egyben az első sebvarró „cérnaszálak”, amelyek az átvágott, majd újból érintkező felületek között a rögzítést kialakítják. A hialuronsav ugyanis nemcsak degradációra, hanem szöveti környezetben összekapcsolódásra, növekedésre is képes.

A hialuronsav a szénhidrátokra jellemző intenzív anyagcserefolyamatok tipikus polimerje. Egy átlagos, középkorú, 70 kg testtömegű emberben 50 g



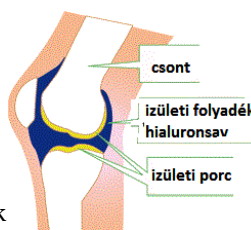
**2. ábra** Az extracelluláris tér képi megjelenítése. A sejtek és rostszálak (sárga színnel) közötti hialuronsav összegabalyodott láncainak sokasága (kék vonalak) figyelhető meg. A rajzot, amely a híres magyar hialuronsav kutató, Balázs Endre dolgozószobáját díszítette, a professzor úr művészi vénájú asszisztense készítette.

körüli hialuronsav (és - származék) biztosítja a hidratáltságot. Ennek a mennyiségnek naponta harmada lebomlik és újratermelődik. A hialuronsav kiépítése a sejtek Golgi testjeiben, az aminoglikánok szintézisével kezdődik, majd membránfehérjékben, a hialuronán szintetázokban zajló lépésekkel fejeződik be. A leépítés, a degradáció hialuronsavbontó enzimek által megy végbe.

Tudományos szenzációnak számított annak felismerése, hogy a hosszú fonálszerű molekula egy másik szállal párhozba állva, a szál tengelye körül – a DNS kettőspiráljához hasonlóan – felcsavarodik. Ez a másodlagos struktúra a hialuronsav és a szintézist végző fehérje szerkezeti rokonságát mutatja. A kettőszálak sokasága a biológiai mátrix fajtájától függően változatos térbeli formákat vehet fel. A hialuronsav szálai rendeződve mechanikailag nagyon erős és rugalmas kötegekké állhatnak össze. Erre példát a köldökzsinór esetében találunk, amelyben a két artériát és az egy vénát hialuronsavban gazdag szövet veszi körbe, ezzel biztosítva annak nagyfokú flexibilitását és ezen keresztül a magzat mozgását.

## A HIALURONSAV ELŐFORDULÁSA

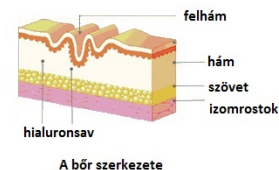
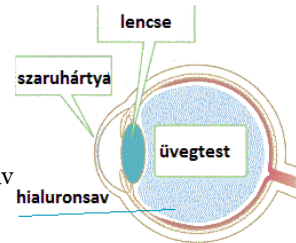
Ha a hialuronsav természetes előfordulási helyeit sorra vesszük, akkor képet alkothatunk arról, hogy e kis túlzással csodaanyagnak nevezett biopolimer milyen funkciókat lát el az emberi szervezetben. A különböző szervek és testrészek felsorolása azok nagyon különböző tömege miatt félrevezető lehet, ezért ésszerűbb a koncentráció-értékek említése. A koncentráció értékei alapján a térd ízületi folyadékát kell az első helyre tenni, mert ebben a hialuronsav koncentrációja 2 – 3 mg/mL értéket ér el. A szemgolyó csarnokvizének koncentrációja kb. 0,2 mg/mL. További fontos testnedvek már



lényegesen kisebb koncentrációban tartalmaznak hialuronsavat, például a nyirokfolyadék koncentrációja 0,1 – 20 µg/mL, a vérérumé 10 – 100 ng/mL, a normál vizeleté 100 – 300 ng/mL.

A szilárd szövetek esetében is az ízületek a leggazdagabbak: az ízületi porc hialuronsav tartalma 0,5 – 2,5 mg/g között változik.

Az emberi bőrben, főleg az irharétegben 0,4 – 0,5 mg/g koncentrációban fordul elő. A bevezetőben már említettük, hogy a bőr hialuronsav koncentrációja a kor előrehaladtával csökken, de így van ez az ízületekben is. A hialuronsavnak ezekben a részekben történő visszapótlása érdekében a legutóbbi évtizedben nagyon sok készítmény és gyógyászati eljárás született. Az egészséges biológiai környezetben a nagy móltömegű hialuronsavak (> 1 MDa, elérik a 8 MDa értéket) vannak jelen. A kisebb móltömegű (< 1 MDa) frakciók megjelenése az amilázok bontómechanizmusának eredményét tükrözi. A még kisebb frakciók megjelenése már lokális abnormális körülményre figyelmeztet. Például a májgyulladás következménye a vérszérum hialuronsav koncentrációjának kismértékű, de szignifikáns megemelkedése. Rákos megbetegedés esetén a vérszérum hialuronán-szintje többszörösére (akár több százszorosára) nő. Ezt követő eredményes daganat-eltávolítás után a szint újból normálisra csökken, míg metasztázis esetén a hialuronán koncentrációja nagy érték marad. A megnövekedett szint korrelál a daganatos betegség fajtájával, ezért a jövőben a hialuronsav analízise fontos diagnosztikai módszerrel fejlődhet, vagy meglévő analitikai tesztek nélkülözhetetlen kiegészítőjévé válhat.



## ELŐFORDULÁSA

A kutatásokhoz és a kozmetikai, valamint gyógyászati alkalmazásokhoz szükséges hialuronsavat korábban elsősorban vágóhidakon nagymennyiségben beszerezhető szarvasmarha ízületi folyadékából vonták ki és tisztították. Az utóbbi időben a baktériumok által termeltetett hialuronsav jelentősége is megnőtt. Néhány baktérium ugyanis, pl. a *Staphylococcus aureus*, valamint egyes *Streptococcus* törzsek képesek hialuronsavat szintetizálni. A hialuronsavra a baktériumoknak „ravasz” stratégiai célból van szükségük, ugyanis ennek révén a gazdaszervezet szöveteiben a mobilitásukat növelni tudják, valamint „kilétüket elfedve, álruhába burkolózva” a gazdaszervezet immunrendszerét megtévesztve szaporodni tudnak. A baktériumok által termeltetett polimernek azonban kicsi a móltömege (< 1 MDa) ezért, piaci értéke kisebb és a nagyobb móltömeget igénylő, például az ízületi bántalmak kezelésére alkalmazott készítményekhez nem alkalmazhatók. A hialuronsav elválasztásának és tisztításának menete nem sokat változott az elmúlt időkben. Az ízületi folyadékban, vagy szöveti extraktumban oldható formává alakítják a hialuronsavat és elválasztják a fehérjéktől valamint a lipidektől. A fehérjék elválasztása együtt járhat azok enzimatisz emésztésével. A rendszerből az ionokat és egyéb kismolekulákat dialízissal vonják ki. Az utolsó fontos lépésben a hialuronsavat centrifugálással választják el, oly módon, hogy előtte etanollal, vagy izopropil-alkohollal csapadékká alakítják. Az elválasztást követően, megfelelő ionos környezetben újból oldható formába viszik.

## VIZSGÁLATÁNAK KÍSÉRLETI MÓDSZEREI

A hialuronsav illetve származékainak atomi felbontású szerkezetéről az infravörös spektroszkópia szolgál információval. Az infravörös fény a

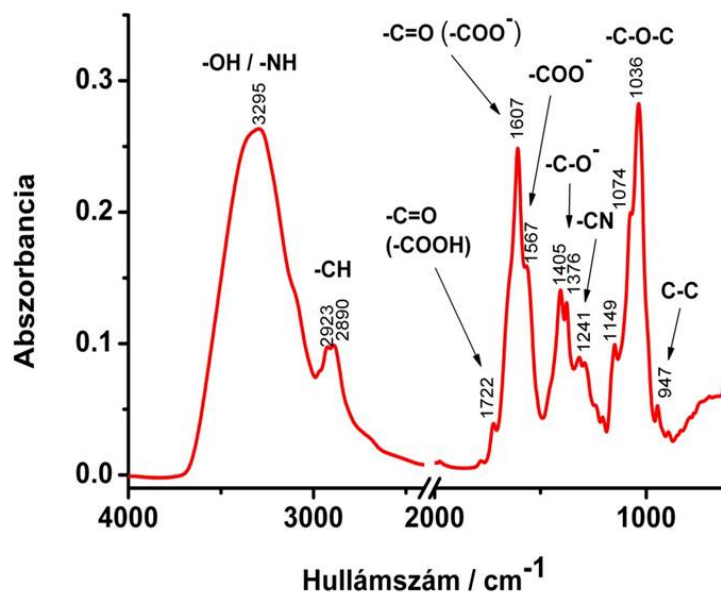
molekulákban elnyelődik, energiája az atomok rezgési állapotainak változására fordítódik. A legtipikusabb az egymással kémiai kötésben lévő atomok rezgése, az ún. vegyértékrezgés. A szomszédos atomok és a közöttük kialakult kötés típusa dönti el, hogy a rezgésüket milyen energiájú, azaz milyen hullámhosszúságú fény tudja gerjeszteni. Ennek megfelelően a molekula egyes kémiai csoportjainak eltérő hullámhosszúságú fényenél van elnyelése. A hullámhossz (pontosabban a hullámszám) függvényében mért fényintenzitás változás, az ún. spektrum alapján azonosíthatjuk a minta jellemző atomcsoportjait. A kísérleti spektrumon megfigyelhető elnyelési (abszorpciós) csúcsok sokasága, illetve az ezeknek megfelelő szűk hullámszám-tartományok ujjlenyomatoként szolgálnak. A 3. ábrán bemutatott infravörös spektrumban a hialuronsav cukormolekuláinak OH, C=O, CN, C-C, C-O, C-H és N-H vegyértékrezgései mind megfigyelhetők. A mintához adott ionok, vagy egyéb „vendégmolekulák” hialuronsavra gyakorolt hatását a spektrumváltozásokon keresztül érzékeljük. A sávok eltolódhatnak és intenzitásuk megváltozhat. Ilyen módon a hialuronsav

reológiai viselkedése atomcsoportok közötti kölcsönhatásokra vezethető vissza. Például a karboxilát csoport 1620 cm<sup>-1</sup>-nél megjelenő szabad C=O rezgési sávja alacsonyabb hullámszámoknál, 1604 cm<sup>-1</sup>-nél jelenik meg, ami azzal magyarázható, hogy a C=O rész hidrogénkötésben vesz részt.

A reológia tudománya az anyagok folyási tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozik.

A glükózamin amidjának N-H csoportja és a glükuronsav karboxilja között szintén hidrogénkötés alakul ki. A hialuronsavhoz adott egy- vagy többértékű fémionok jelenléte befolyásolja a hialuronsav láncok egymással és az oldószerrel, a vízzel kialakult kapcsolatait. Ennek mértéke a vázolt spektroszkópiai módszerrel követhető.

A nagy víztartalmú hialuronsav minta infravörös spektroszkópiai vizsgálata egy gyémántkristályra szárított (dehidratált állapotban lévő) vékony mintáról visszaverődött nyaláb detektálása alapján történik. A hialuronánok ízületekben valamint plasztikai célú nagyarányú felhasználása miatt a reológiai vizsgálatok központi szerepet játszanak a jellemzésében.



A hialuronsav infravörös spektroma: az elnyelt IR fény intenzitása a hullámszám:  $1/\lambda$  függvényében.



A reológia tárgya az anyagok viszkózus és plasztikus tulajdonságainak vizsgálata.

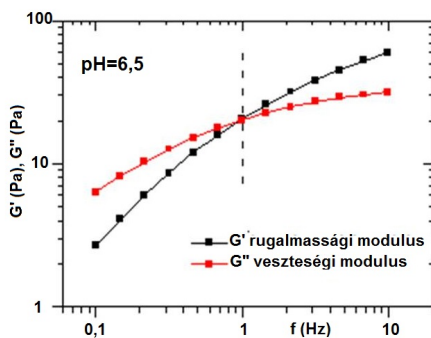
A hialuronsav híg oldata (1 tömegszázalék) is viszkózus, nehezen folyó.

A viszkozitás mérése, legalábbis közelítő jelleggel nem ütközik különösebb nehézségbe. Még otthon is kivitelezhetjük „házi

laboratóriumunkban”. Vékony nyílással ellátott edényből egységnyi térfogatú oldat kifolyásához szükséges idő fordítottan arányos a viszkozitással.

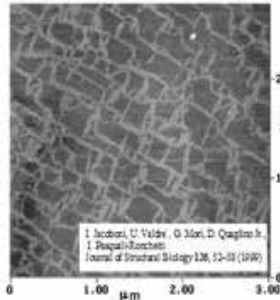
Egy másik ismert viszkozitási oldat kifolyási idejének ismeretében könnyen kiszámíthatjuk a hialuronsav, egyébként a híg tojásfehérjéhez hasonló oldatának viszkozitását. Két, egymáshoz képest periodikusan mozgatott tárcsa közé helyezve a mintát, annak dinamikus reológiai tulajdonságait ismerhetjük meg.

Ez a fajta mérés különösen nagy koncentráció esetében



#### 4. ábra A hialuronsav (nátrium sója) viszkoelasztikus paramétereinek változása a periódikus igénybevétel frekvenciájának függvényében

vagy további komponensek hatására gélszerűvé vált minta vizsgálatánál tűnik hasznosnak. Az egyik tárcsa elmozdulását az anyag a másik tárcsának fáziskéséssel adja át. A fáziskésés alapján a minta viszkózus (veszteségi modulus) és elasztikus (tárolási modulus) tulajdonságainak leírására nyílik mód. Ez a mintára gyakorolt periodikus vizsgálati



#### Nagy molekulatömegű hialuronsav-hálózat AFM (atomerőmikroszkópos) képe csillámon

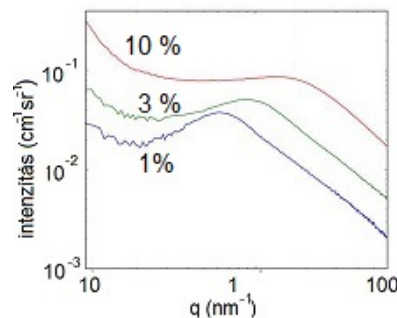
behatás nagyon jól imitálja az ízületek mozgásával teremtett körülményeket (a térdízület mozgása járás, futás közben, a szem pislogása). A hialuronán viszkoelasztikus tulajdonságának jellemzésére mutatjuk be a 4. ábrát egy oszcilloviszkoziméteren kivitelezett mérés

eredményét.

A viszkoelasztikus tulajdonság a viszkózus és elasztikus tulajdonságok egyidejű jelenléte.

Feltűnik a mérési görbe alapján, hogy a nyírési frekvencia, az emberi mozgásnak kellemes egy másodpercnyi „ide-oda” mozgatsánál (1Hz) a hialuronsav viszkózus és elasztikus viselkedése ugyanolyan értéket vesz fel. Megjegyezzük, hogy mindkét modulus a frekvencia függvényében erősen változik. Ízületi panaszok, gyulladás esetében, amikor a hialuronsav környezetének pH értéke megváltozik a két görbe viselkedése és azok metszéspontja is drámaian megváltozik, az alacsonyabb frekvencia felé tolódik. Nem csoda, hogy mozgásunkat lelassítjuk.

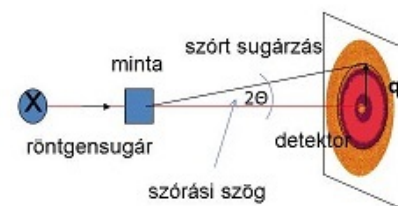
A hialuronsav oldatának különös reológiai tulajdonságai minden bizonnyal szerkezeti sajátosságaira vezethető vissza. Itt elsősorban a nanométeres



5. ábra A Na-hialuronát oldat kisszögű röntgenszórása, 3 különböző koncentrációnál. Az 1 %-os mintát tízszeresére növelve a láncok átlagos távolsága 8,9 nm-ről 5,7 nm-re csökken. (Az ábra vízszintes tengelyén az ún. szórási változót ( $q = 4\pi/\lambda \cdot \sin Q/2$ ,  $\lambda$  a sugárzás hullámhossza) tüntettük fel. A lokális csúcs egy tipikus távolságnak felel meg, amelynek értéke  $d = 2\pi/q$  [nm] alapján számítható.)

távolságskálára gondolunk, ami a polimer lánc, előzőekben említett, hol egyenes, hol felgombolyodott méretdimenziójára vonatkozik. A polimerlánc molekulán belüli távoli szegmensei és a szomszédos polimermolekulák egészének összetett kölcsönhatásai reológiai tulajdonságokban jutnak érvényre.

A hialuronsav láncok megfigyelése atomerő mikroszkóppal (AFM) lehetséges. Ugyanakkor ezek a vizsgálati eredmények nem a „szabad”, oldatban lévő molekuláról készülnek, hanem a metodika miatt kénytelenek vagyunk a hialuronsavat ugyan oldatban, de a mérőedény aljára fixálni, és ez a körülmény befolyásolja a hialuronsav lánc morfológiájáról alkotott képet. A röntgenszórási technika (ezzel analóg módon a neutronszórás is) oldatfázisban és nagyszámú molekuláról nyújt szerkezeti információval. A hialuronsav állandóan változtatja alakját az oldatban, de ennek ellenére a hialuronsav és környezete eltérő (azok atomi összetételének megfelelő) elektronsűrűségű inhomogenitásokat eredményeznek, amelyen a röntgensugár szóródik. (hasonlatosan, ahogy a napsugár a poros levegőn), a szórás nagyon kis szögterületben figyelhető meg (ellentétben a kristályok néhány tized nanométernyi rács távolságaival, ahol a röntgensugár nagy szögekben szóródik). A



röntgenszórási kísérlet

## SOK MÉG A TITOK

A hialuronsav sokoldalúsága mellett, biológiai fontossága minden bizonnyal még sok titkot rejt magában. A molekula széles móltömeg- tartománya és ionokkal kisebb-nagyobb molekulákkal kialakított asszociátumainak sokasága jelenti a problémát, ugyanis ezek elválasztása és azonosítása a legmodernebb eszközök birtokában is nagy kihívást jelent. Példaként említhetjük az úgynevezett „putty” állapotot, ami a hialuronsav kis pH értéknél, vizes oldatban kialakult formája. Az állapotra a teljesen rugalmas géles megjelenés a jellemző. Ha egy liternyi térfogatát csipesszel megfogjuk, mint egy hatalmas könnyesepp kiemelhető a főzőpohárból és nem szakad le, szabadon rugózik, mint egy jojó. Ha lapra tesszük és átvágjuk, az összeillesztett részek rövid időn belül „összegyógyulnak” és egyneművé válnak. Ha valaki ezt az állapotot a hialuronsavhoz neutrális pH tartományban adott valamilyen adalékanyag segítségével elő tudja állítani, minden bizonnyal nagyot lendít e jótékony biomolekula további karrierjén.

**Bóta Attila, Wacha András**



## IRODALOM

*Kémiai Panoráma* 2015 1.szám, 30.old Illés János 2013  
*A hialuronsav szerepe az emberi szervezetben*  
*Chemistry and Biology of Hyaluronan*  
I. Jacoboni, U. Valdre, G. Mori, D. Quaglino Jr., I. Pasquali-Ronchetti  
*Journal of Structural Biology* 126, 52–58 (1999)  
*Chemistry and Biology of Hyaluronan* Edited by: Hari G. Garg, Ph.D., D.Sc, and Charles A. Hales, M.D. 2004 Elsevier Ltd.  
Börje Svensson  
*The magic molecule that has improved the lives of millions* Linköping University 2015



**6. ábra Balázs Endre dolgozószobájában, a „Matrix Biology Institute”-ban.**

**„Bandi” intézetében szinte minden helyiség tele volt nagytarjú kakasok szobrával és képével, amelyek a világ minden részéből származtak. Olyan emberek küldték, akik gyógyulásukat a tarjából kivont hialuronsavnak köszönhették.**

alakja és szomszédjaival való változó távolsága miatt nincs határozott távolság ezért egy elmosódott csúcs jelenik meg a szórási görbén, ami egy átlagos lánc-lánc távolságnak felel meg. Ha a hialuronsav koncentrációját növeljük, akkor várható, hogy a sűrűbb pakolás ezt a karakterisztikus távolságot csökkenti.

Ezt a változást figyelhetjük meg három különböző koncentrációjú hialuronsav oldatról készített röntgenszórási görbén, amit az 5. ábrán mutatunk be.

## A HIALURONSAV KUTATÁSÁNAK MAGYAR VONATKOZÁSAI

Balázs Endre az alapkutatótól az innovatív fejlesztésig terjedő munka minden részének alapos ismerője volt. Orvosi képzése mellett a kor

legmodernebb anyagvizsgálati és elválasztás-technikáit ismerte meg és vezette be a hialuronsav kutatás területén.

A térdízületi problémák megoldása érdekében végzett, a hialuronsavas rendszerek viszkoelasztikus tulajdonságainak leírását célzó mérései úttörő jelentőségűek voltak. Térdízületi problémák kezelésére alkalmas készítményeket fejlesztett.

A hialuronsav extrém tisztaságú formájának előállításával azt szemészeti operációra tette alkalmassá. Felismerte, hogy gyógyászati célra (mechanikai igénybevételnek kitett ízületek ill. szem) csak a nagy molekulatömegű hialuronánok a megfelelőek, és a kis móltömegű frakciók megjelenése kóros folyamatokra utal.

Balázs Endre külföldön töltött éve ellenére aktív és termékeny kapcsolatot tartott hazai kollégáival.



A programozott sejthalál serkentésével pusztítja el a daganatokat az a kísérleti gyógyszerjelölt, melynek sikeréről a Nature folyóirat számolt be a közelmúltban. A nemzetközi szerzőgárda élén a Servier Kutatóintézet Zrt. magyar kutatói állnak. A kutatóintézet együttműködik az MTA TTK Szerves Kémiai Intézetével is.

**E**lsőként az állati egyedfejlődés tanulmányozása vezetett el a programozott sejthalálnak vagy apoptózisnak nevezett jelenség felismeréséhez. Az apoptózis során egy soksejtű szervezet sejtjei szabályozott módon, a szervezet élettani igényeinek megfelelően pusztulnak el. A Sydney Brenner által az 1950-es évek végén megkezdett, majd John Sulston és Robert Horvitz által a 70-es, 80-as években kiteljesített munkát 2002-ben ismerte el orvosi-élettani Nobel-díjjal a tudományos közösség. S bár az apoptózis folyamatának felderítése eredetileg a Caenorhabditis elegans fonálféreg kutatásából indult ki, nem tellett sok időbe, míg nyilvánvalóvá vált, hogy a felfedezett mechanizmus jóval általánosabb érvényű: nemcsak valamennyi fejlődő állati szervezet formálásában játszik kulcsszerepet, hanem létfontosságú a felnőtt szövetek „karbantartásában” (homeosztázisának fenntartásában) is.

Míg az egyedfejlődés során az apoptózis a szükségtelenné vált sejtek eltüntetéséről gondoskodik, addig a felnőtt szervezetben a daganatos burjánzás ellen beépített „fékek és ellensúlyok” egyik legfontosabbjaként öröklik sejtjeink sorsa felett. Azáltal, hogy meggátolja a károsodott sejtek osztódását, és öngyilkosságra kényszeríti őket, az apoptózis megvédi a szervezetet a sérült vagy fertőzött sejtek további szaporodásának veszélyes következményeitől. Ahhoz tehát, hogy egy daganat a genetikai anyag károsodása ellenére az immunrendszer és a daganatellenes kezelés támadásai közepette is túléljen és növekedjék, a tumorsejteknek

## Természetes védekezés a daganatok ellen

nem elég potenciálisan korlátlan osztódóképességgel rendelkezniük, de ellenállóvá kell válniuk az őket az apoptózis felé terelő impulzusokkal szemben is.

Az apoptózis szabályozásának középpontjában a BCL-2 fehérjecsald család egymással ellentétes hatású tagjai állnak. A család egyik fele, amelybe az elsőként felfedezett, névadó BCL-2 is tartozik, az apoptózist gátló (antiapoptotikus) fehérjéket tartalmaz, míg a család másik fele az apoptózist serkentő (proapoptotikus) hatású. A daganatokban értelemszerűen az antiapoptotikus hatásnak kell túlsúlyba kerülnie; a BCL-2 daganatkezelésben játszott szerepét is úgy ismerték fel, hogy a nyirokdaganatok egy csoportjában a BCL-2 jelentős mértékben túltermelődik, s a klasszikus daganatkeltő génekkel (onkogénekkkel) együttműködve biztosítja a tumorsejtek túlélését.

A BCL-2 család mindkét felének tagjaira jellemző a BH doménnek nevezett fehérjemoatívumok jelenléte, amelyek a tagok közötti kölcsönhatásokat közvetítik. Az apoptózis kiváltásához az szükséges, hogy a proapoptotikus tagok az ún. BH3 doménjukon keresztül kötést létesítsenek az antiapoptotikus tagok specifikus kötőszelével, s ezáltal blokkolják az utóbbiak működését.

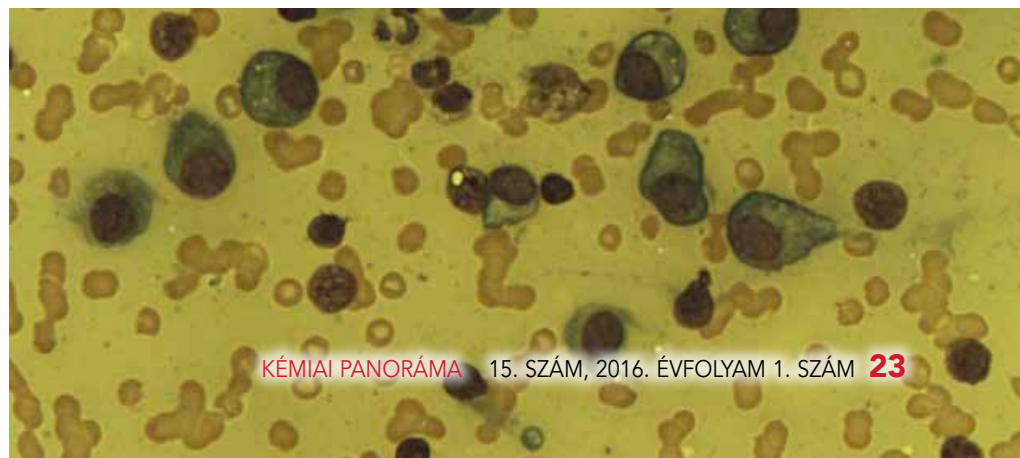
Ez a kölcsönhatás régóta foglalkoztatja az onkológiai gyógyszerkutatókat, és több olyan, a BH3 domén apoptózisserkentő hatását utánzó (BH3-mimetikus) hatóanyagot

sikerült kifejleszteni, amely ígéretes tumorelles aktivitást mutat. A sokéves kutató-fejlesztő munka nemrégiben meghozta első gyümölcsét: a BCL-2 működését blokkoló venetoclax 2016 áprilisában elnyerte az Egyesült Államok gyógyszerhatóságának engedélyét a krónikus nyiroksejtes leukémia egy altípusának kezelésére.

A Nature folyóirat 2016. évi utolsó számainak egyikében egy olyan onkológiai gyógyszerjelölt molekuláról jelent meg híradás Kotschy András, az MTA doktora és a Servier Kutatóintézet főigazgatója tollából, amely a BCL-2 családba tartozó MCL1 antiapoptotikus fehérje gátlásán keresztül egy sor különböző daganattípus leküzdésében hatékonynak bizonyult. Az S63845 munkanéven bejegyzett vegyület mind sejtenyészetben, mind kísérletes egérmodellekben sikerrel vette fel a harcot a legkülönbözőbb leukémiákkal és limfómákkal szemben, és más szerekekkel kombinálva még egyes nem vérképzőszervi tumorsejtvonalakban is számottevő sejtpusztulást váltott ki. Az S63845-tel sikeresen támadható daganattípek közös vonása, hogy valamennyiük túlélése az MCL1 rendellenes túltermelésétől függ.

A kísérleti adatok alapján az új molekula gyógyszer-kombinációkban jól beilleszthető lesz a létező daganatterápiás protokollokba, de a kutatók abban bíznak, hogy akár egyedül alkalmazott gyógyszerként is megállja majd a helyét. **Az mta.hu alapján**

### Egy mielóma multiplexben szenvedő beteg plazmasejtjei





# Sós evolúció

A Freiburgi Egyetem mikrobiológusai a mikroorganizmusok egy korábban ismeretlen központi metabolizmusát fedezték fel. Az élő anyag a felismert metabolikus utat használja extrém sós körülmények között, mint például a Holt-tengerben. Ellentétben a nevével a Holt-tenger nem holt. A mikroorganizmusoknak egy só-toleráns archea (ősbaktérium) populációja létezik a tengerben.



**A**z archea mikroorganizmusok extrém körülményeket is túlélni képesek primordiális (első, ősi) életformák a Földön. Dr. Ivan Berg kutatócsoportja Freiburgban vizsgálta meg a mikroorganizmusok metabolizmusát. Ismeretes, hogy a só-toleráns archea

táplálékként számos szerves anyagot felhasznál a sejtek építőelemeinek és az acetil-koenzim A molekula szintetizálásához, amely fontos szerepet játszik az anyagcsere folyamataiban. A freiburgi kutatók a Science folyóiratban ismertették biokémiai és mikrobiológiai módszerekkel végzett munkájuk eredményét,

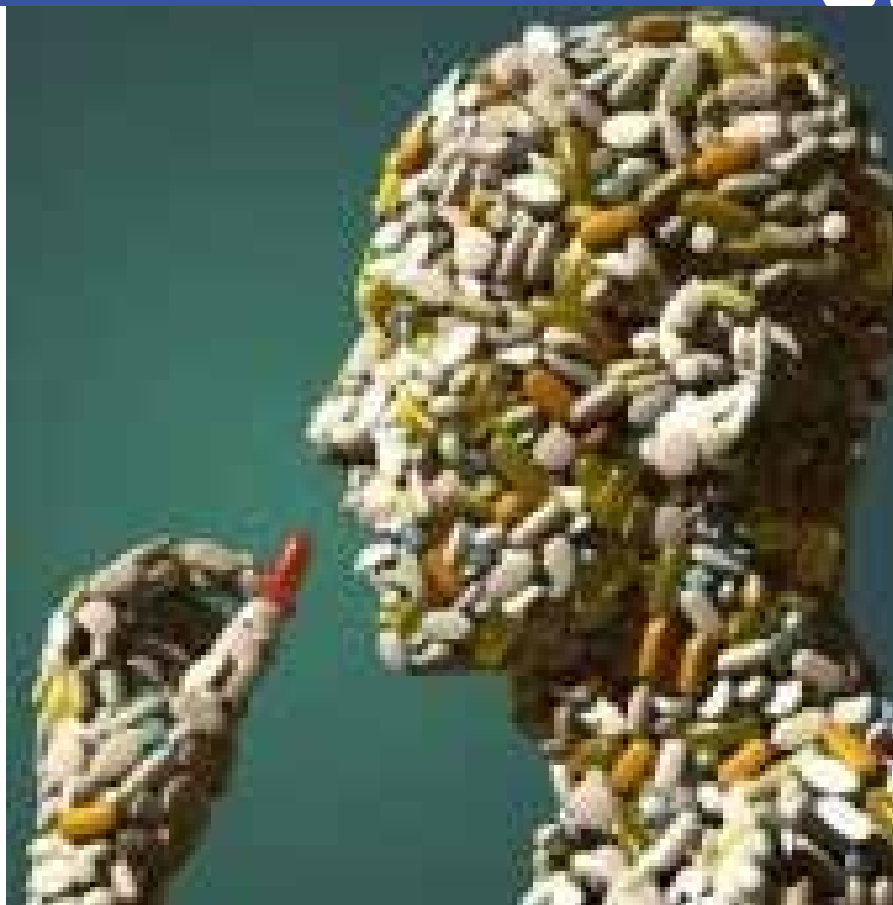


a toleráns mikroorganizmusok teljes metabolizmusának útját, beleértve a közbenső lépéseket is. A kutatócsoport a teljes metabolikus utat „metilaszpartát ciklusnak” nevezte el, a folyamatot jellemző kulcslépés alapján. A kutatók feltételezik, hogy ez az új metabolikus út úgy jött létre, hogy a só-toleráns archea az evolúciója során életstílusának változtatására kényszerült, hogy aklimatizálhassa habitusát az extrém sós körülményekhez. A kutatás meglepő eredménye az, hogy a só-toleráns archea elődjeinek metabolikus útját irányító gének más mikroorganizmusoktól származnak. A gének mikroorganizmusok közötti véletlen átadásának jelensége korábbról már ismert volt „laterális géntranszfer” néven. Azonban a kutatók korábban még nem figyeltek meg metilaszpartát ciklust, amelyet teljesen különböző metabolikus utak génei hoznak létre. Ezeknek a géneknek véletlen kombinációja a só-toleráns archea egy őseiben vezetett az újonnan felismert metabolikus úthoz. A kutatók ezt azzal magyarázzák, hogy bonyolultabb és lassúbb bevezetni egy új gént az új úthoz, mint kombinációval létrehozni azt meglévő génekből „evolúciós barkácsolás” útján. Az evolúciós barkácsolás ismert kifejezés a biológiában. Tükrözi azt az elképzelést, amely szerint az evolúció nem tökéletes mérnökség, amely mindent megtervez és pontosan tudja, hogy mit szeretne felépíteni a meglévő anyagokból. A biológusok úgy értelmezik az evolúciót, mint egy „barkácsoló”, aki improvizál, hogy megoldja a problémákat, bármilyen lehetséges úton, ahogyan csak tudja. A barkácsoló nem használ feltétlenül új alkatrészeket (géneket) az új eszközhöz, inkább felhasznál minden elérhetőt, amely a célnak megfelel.

(Science 21 January 2011, 331, 334-337)

### AZ ÚJ-GENERÁCIÓS TABLETTÁK

A tableta – mint gyógyszerforma – kialakulása a XIX. század közepére tehető, amikor megjelentek az első tablettázógépek, manapság már az



egész világon rendkívül széles körben elterjedtek. Minden egyes darab adott mennyiségű hatóanyagot tartalmaz, melyet pontosan feltüntetnek a gyógyszer dobozában.

Fontos követelmény az, hogy gyorsan oldódjon, specifikusan a célzott helyen fejtsse ki jótékony hatását, valamint hogy bárki számára könnyen bevehető legyen. Különösen az utóbbi tulajdonságnak akadnak korlátai, hiszen sok olyan páciens van, akik egészségi állapotukból adódóan nem képesek lenyelni a gyógyszerüket (például szélütésen estek át), kiváltképp, ha arra nagy mennyiségű vizet is kell fogyasztaniuk.

Dr Afzal Mohammed, a Birminghamben található Aston University gyógyszerkutatásainak vezetője kiemelte, egyaránt fáradoznak azon, hogy megnöveljék a tablettákban található hatóanyag mennyiségét, valamint azon is, hogy azok könnyebben és gyorsabban szívódjanak fel a szervezetben. Ha ezek a célok megvalósulnak, a tervek szerint sokkal

kevesebb alkalommal kell majd bevenni ugyanazt a gyógyszert, emellett a tablettákat kevésbé törékennyé teszik, hogy megkönnyítsék a nehezen mozgó, nyelő, vagy idős emberek számára az alkalmazást.

A kutatók szerint az általuk kidolgozott formában lévő tabletták sokkal több ember számára lesznek elérhetőek, s biztonságosabbá, könnyebbé válik a használatuk. Emellett törekvéseik arra is kiterjednek, hogy a gyógyszerfejlesztések során csökkenjen az állatkísérletek száma és a korszerű, környezettudatos csomagolásra is kiterjed a figyelem.

### KÉMIA ÉS KÖRNYEZET: SEGÍTSÉG VAGY AKADÁLY?

A klímaváltozás, a vízszennyezés, illetve a megújuló energiaforrások hétköznapiaink egyre fontosabb környezetvédelmi témái, melyek az újságok vezércikkeiben szerepelnek. Sokan a kémiát és a vegyipart környezetszennyezőnek tartják, pedig az új találmányok és tudományos kutatások elősegítik a környezetbarát

”  
Kémikusok  
nélkül soha nem  
oldhatnánk meg  
ezeket a problémákat

”

anyagok fejlesztését, miközben az elvárt minőséget is biztosítják.

Az évek során az ipar és a közvélemény ráismert a múltbeli gyakorlat néhány káros hatására és a környezet védelmének szükségességére. Korszerű életmódunk környezetre gyakorolt negatív hatásait kevesen ismerték fel, és leginkább csak az új hasznos anyagok és termékek létrehozásával kötötték össze a modern életet.

Biológiai és kémiai kutatások rávilágítottak arra, hogy a kémiai és petrokémiai ipari folyamatok megoldással szolgálhatnak az olyan környezeti problémákra, mint pl. a klímaváltozás, hulladék, újrahasznosítás és energiahatékonyság. Kémikusok nélkül soha nem érthettük volna meg igazán ezeket a problémákat. Alapvető változások mentek végbe és történek ma is az alternatív megoldások kivitelezésében.

Számos önkéntes kezdeményezést is elindított az iparág, hogy növelje az egészség és a környezetvédelem területén végbemenő változások színvonalát és hogy az előírásoknak megfelelő biztonságos és fenntartható közlekedési rendszert hozzon létre. A Felelős Gondoskodás ('Responsible Care') program részeként útmutatók jelennek meg a megfelelő elővigyázatosságot igénylő kémiai anyagok elosztásáról és kezeléséről. Mindez az új Európai Kémiai Törvénnyel (REACH) a vegyipar biztonságos és környezetbarát működését garantálja.

Ezzel párhuzamosan, a kémikusok még környezetkímélőbb és fenntarthatóbb módszereket kutatnak, amelyek egyúttal

a gazdaság és az iparág fejlődését is biztosítják. A következőkben erre sorolunk fel példákat:

- ▶ **Bioüzemanyag:** az üzemanyagot biomasszából állítják elő. Sok biomassza termékből lehet előállítani közlekedéshez szükséges üzemanyagot: ilyenek a nádcukor, repcemag, kukorica, szalma, fa, állati ürületek, mezőgazdasági maradványok és hulladékok;
- ▶ **Bioműanyagok:** ezek természetes, növényi alapanyagokból készülnek és biológiailag lebonthatók;
- ▶ **Szigetelés:** korszerű szigetelőanyagok, amelyek segítségével otthonunk energiahatékonyabb lesz;
- ▶ **Könnyű műanyagok:** ezek csökkentik az autók és a repülőgépek üzemanyag fogyasztását;
- ▶ **Üzemanyagcellák:** amikor beindítjuk az autót vagy a motorokbicikliket, a hidrogén üzemanyag cellák gázok helyett vízgőzt hoznak létre;
- ▶ **Új világítási technikák:** (mint pl. szerves anyagokat használó fénykibocsátó dióda - OLEDs) amelyek több fényt hoznak létre kevesebb energia felhasználásával;
- ▶ **Szélturbinák és napelem panelek:** mindkettőhöz a vegyipar állítja elő az alkatrészeket. A fémlapátokat leginkább

üvegszálakkal megerősített poliészter váltja fel, hogy a legzordabb időjárást is átvészeljék.

A közgondolkodás a mesterséges kémiai anyagokat általában rossznak, míg a természeteseket jónak tekinti. Nem biztos, hogy ami természetes, az egyben jó is az egészségre vagy a környezetre – és ami mesterséges, az nem biztonságos. Mi lehet egy erdőtűznél természetesebb például? Mint minden égési folyamat, az ebből származó füst mind az ember egészségére, mind pedig a környezetre ártalmas lehet. Elgondolkodtunk már azon, hogy a pamut-láz jobban igénybe veszi a környezetet, mint a szintetikus szálak, nevezetesen a poliészter készítése? Mégpedig azért, mert a pamut előállításához rengeteg mennyiségű vízre, és növényvédőszerre van szükség.

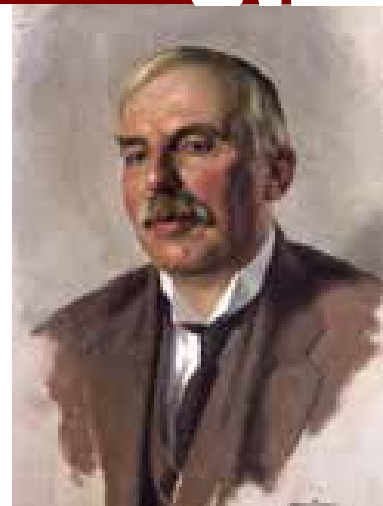
Ahhoz, hogy a kémia tudománya a kutatásokkal és a gyors fejlődéssel együtt megerősödjön, a környezettel és a természettel harmonikus kényelmes életet kell biztosítani mindenki számára. A mai tudomány legnagyobb kihívása a környezet vonatkozásában - a technológia, a természet és az ember együttes figyelembe vétele.





# Rutherford és az atom kutatása

Ki volt az a nyolc évtizeddel ezelőtt elhunyt új-zélandi fizikus, aki az első komoly magyarázatot tudta megalkotni az atom szerkezetére? Milyen ismeret és újszerű látásmód kellett ehhez a felismeréshez és modellalkotáshoz?



Ernest Rutherford

**E**gyensúly és stabilitás jellemzi az atomokat; az ókori görög Démokritosz számára éppen úgy, mint a tizenkilencedik század fizikusai szemében az atom szilárd és oszthatatlan dolog. Ez a nézőpont töredezett össze 1900 körül, miután a nem stabil, radioaktív elemek felfedezése felbecsülhetetlen mértékben járult hozzá az atom szerkezetének megismeréséhez, ilyen módon a modern atomkép felépítését addig követhetjük vissza, hogy Wilhelm Röntgen 1895-ben felfedezte az X-sugarakat, valamint hogy Pierre és Marie Curie felfedezte a radioaktivitást. De az első komoly magyarázatot az atom szerkezetére Ernest Rutherford új-zélandi fizikus alkotta meg. Ő lett a kezdeményezője az atomfizikának, megmagyarázta a radioaktív bomlást, segített helyesbíteni az elemek periódusos táblázatát.

## AZ UTOLSÓ KRUMPLI

Ernest Rutherford 1871. augusztus 30-án született az új-zélandi Spring Groveban, James és Martha Rutherford tizenkét gyermeke közül negyediknek. James Rutherfordnak több foglalkozása is volt – lentermelő, bogárnár, molnár – és gyakran vállalt munkát otthonától távol. Ernest

Rutherford igen közel állt tanítónő anyjához. Tíz éves volt, amikor elolvasta az első fizikáról szóló könyvet. A Nelson College-ban, ahol 1887-től volt ösztöndíjas, kiváló diáknak bizonyult. A Christchurchi Canterbury College után az Új-Zélandi Egyetemen tanult matematikát és fizikát, 1892-ben diplomázott kiváló eredménnyel. 1893-ban doktorált, 1894-ben megszerezte a

baccalaureátust. Amikor 1895-ben értesítették, hogy ösztöndíjjal továbbtanulhat Angliában, éppen a családi gazdaságban dolgozott. Letette az ásót és azt mondta az anyjának: „Ez volt az utolsó krumpli, amit életemben elültettem.”

## A VIDÁM KIS FICKÓK

Rutherford érkezése Cambridge-be egybeesett Wilhelm Röntgen világrengető felfedezésével, valamint Henri Becquerel is ugyanakkor mutatta ki az urán rejtélyes sugárzását. Meglepő észleléseik nagy izgalmat keltettek a tudományos világban. Hamarosan Rutherford is tanulmányozni kezdte ezeket a jelenségeket Joseph J. Thomsonnal, a Cavendish Laboratórium igazgatójával közösen. Thomson kimutatta, hogy az X sugarak (amelyeket később Röntgenről neveztek el) hatására a gáz vezet az elektromosságot. De a gáz elveszíti ezt a képességét, ha üvegyapoton vagy elektromos töltésű lemezek közt vezetik át. Ez azt sejtette, hogy a sugarak részecskéket tartalmaznak. Rutherford meg volt győződve fizikai létezésükről, „olyannyira valósnak tartottam őket, hogy szinte láttam, mint vidám kis fickókat”. Azt már hatvan éve tudták, hogy a folyadékokban létezik ionizáció, most

A Rutherford-család



Rutherford szülőháza





pedig kiviláglott, hogy ugyanez jellemző a gázokra. A Thomssonnal közös, 1896-os felfedezés megalapozta Rutherford hírnevét.

Élete vége felé Rutherford azt mondta, hogy pályafutásának legfontosabb döntését 1897-ben hozta, amikor tanulmányozni kezdte a radioaktivitás jelenségét. 1898-ban az urán radioaktív sugárzásában két sugárfajtát különböztetett meg, amelyeket alfa- és béta-sugaraknak nevezett el. Az alfa-sugárzás (később felfedezték, hogy a hélium magjaiból áll) erősen ionizáló hatású, de csekély az áthatolóképessége, a levegő is képes megállítani. A béta-sugár (később rájöttek, hogy nagy energiájú elektronokból áll) korántsem ionizál ilyen erősen, viszont sokkal nagyobb az áthatolóképessége, még vastag fémlemezen is át tud jutni. Az alfa- és béta-sugarak, noha még mindig rejtélyesek maradtak, Rutherford kezében rendkívüli fontos eszközzé lettek az atom természetének a kutatásában.

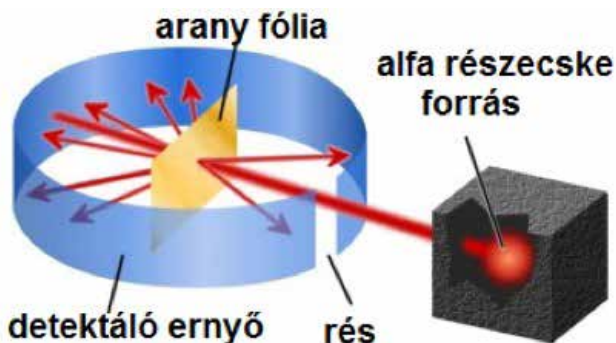
## A FELEZÉSI IDŐ NYOMÁBAN

1898-ban elfogadott egy állásajánlatot a montreali McGill Egyetemen, ahol jól

felszerelt laboratórium várta, és nagy mennyiségű ritka, drága rádium-bromid. Megismerkedett Frederick Soddy kémikussal, aki éveken át volt a fő munkatársa. Ők ketten, Rutherford és Soddy olyan kísérleteket végeztek, amelyekkel lefedték a radioaktivitás alapelveit. Elsősorban kimutatták a tórium nevű radioaktív elemről, hogy meghatározott idő alatt lebomlik egy sor más elemmé, míg végül ólomként stabilizálódik. Ez vezetett a „felezési idő” fogalmához. Rutherford már 1904-ben felvetette, a lehetőséget, hogy a radioaktivitás segítségével meg lehet mérni a Föld korát. A századforduló táján az volt az általános felfogás, hogy az atom nem bontható, számos tudós szemében az elemek ilyesfajta egymásba alakulásának feltételezése eretnek gondolatnak tűnt. Amikor Rutherford és Soddy 1905-ben közzétették elméletüket, döbbenet és heves kritika fogadta a bejelentést.

A radioaktivitás tanulmányozásából egy még nagyobb szabású általánosítás következett: magának az atomnak a szerkezete. 1907-ben Rutherford visszatért

Angliába, a Manchesteri Egyetem fizika tanszékén kapott állást. Hallgatói csoportjában megtaláljuk Hans Geigert és Ernest Marsdent. Találomra kísérletezve Rutherford és társai cink-szulfid ernyők közé helyeztek vékony aranylemezt bombáztak a radon alfa-részecskéivel. A legtöbb alfa-részecske keresztülhatolt a lemezen, ahogy várták. De alkalmanként egy visszapattant és láthatóan szikrázott, amikor elérte a cink-



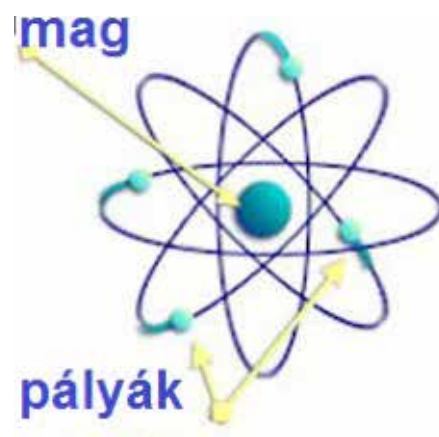
„  
Ő lett a kezdeményezője az atomfizikának, megmagyarázta a radioaktív bomlást, segített helyesbíteni az elemek periódusos táblázatát.”

szulfidot. Olyan volt, mondta később Rutherford, „mintha egy darab selyempapírra negyvencentis gránátot lőnénk, és az visszapattanva eltárolna bennünket”.

## MINIATŰR NAPRENDSZER

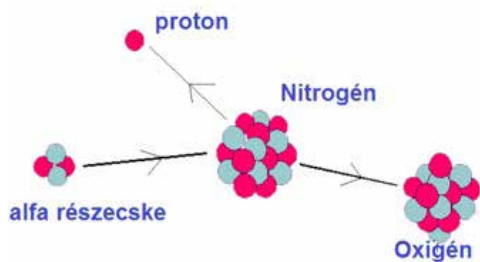
Rutherford felfedezte, hogy az atom nem az a „kellemes, kemény fickó”, ahogy általában gondolták John Dalton óta, inkább egy pontba koncentrálódott elektromos töltés, amelyet „éppen akkora, de ellentétes töltésű anyag egyforma gömbje vesz körül”. Ilyen módon a legtöbb alfa-részecskének megvan a megfelelő tömege és sebessége, hogy áthatoljon az aranylemez atomjai között, de alkalmanként olyan közel kerül a maghoz, hogy az eltéríti az útjából. Rutherford képes volt kiszámítani a központi részecske méretét, amelyet tízezerszer kisebbnek talált, mint magának az atomnak a kiterjedését. Felfedezését 1911. március 7-én a Manchesteri Irodalmi és Filozófiai Társaság ülésén jelentette be.

Rutherford atommodellje olyan, mint egy miniatűr naprendszer, amely apró, tömör





magból és körülötte különböző pályákon röpködő kisebb elektronokból áll. 1914-ben Rutherford úgy vélte maga a mag összetömörült negatív töltésű elektronokat és „pozitív elektronokat” tartalmaz, ez utóbbiakat később protonoknak nevezték el. A Rutherford-féle atommodellnek (hívják Rutherford-Bohr-modellnek is) komoly hiányosságai vannak, és később a



kvantummechanika megszületése után nagymértékben megváltozott. Mégis ez a mozgatója a modern fizika történetének. Azon kívül elméleti alapot adott a periodikus táblázat szükséges korrekciójához.

## MINT EGY ALKIMISTA ÁLMA

Rutherford utolsó nagy teljesítménye az első világháború alatt született meg, amikor egy alkímista álmába illő kísérlet sorozatot hajtott végre. Már bebizonyította, hogy az atomok nem oszthatatlanok, és a radioaktív elemek más elemekké bomlanak le. Most úgy érvelt, hogy nem lehetetlen egy atomot másik atommá alakítani, ha egy vagy több részecskét ki lehet szakítani az atommagból. Ezen célból a légkör nitrogénjét bombázta alfa-részecskékkel, ami oda vezetett, hogy hidrogénmagok kisugárzását érzékelték. Míg a háború alatt ezekkel a kísérletekkel foglalkozott, elnézést kért a brit hatóságoktól, amiért nem vesz részt a védelmi erőfeszítésekben, de, mint írta, „amennyiben képes vagyok szétrombolni az atom magját, és okom van hinni, hogy az vagyok, akkor ennek nagyobb a jelentősége, mint a háborúnak”. Később derült ki, hogy ez a kísérlet jelentette az első lépést a szándékos atomhasítás felé.

Noha a következő tizenhét évben tovább dolgozott, ezzel elvégezte utolsó, nagy



Rutherford az új-zélandi száz dolláron

jelentőségű munkáját. Ezt követően Manchesterből átment a Cambridge Egyetemre, ahol 1919-ben J.J. Thomson után a Cavendish Laboratórium igazgatója lett. 1937. október 19-én halt meg, egy sajnálatos baleset következtében elfertőződött köldöksérv miatt. A Westminster apátságban temették el.

## A NÉPSZERŰ TUDÓS

Ernest Rutherfordot életében elárasztották a kitüntetések. 1908-ban kapta meg a Nobel-díjat, különös módon a kémiait, ami után a fizikusok azzal tréfálkoztak, hogy „azonnal lebomlott” kémikusá. 1914-ben lovagvá ütötték, 1925 és 1930 között a Royal Society elnöke volt, 1931-ben főrend lett.

A tudomány egyik legnagyobb alakját valósággal tömjéneztek. A barátságos, társaságkedvelő Ernest egy értelmes, olvasott nőt, Mary Georgina Newtont vette feleségül. Távolból is szeretetteljes kapcsolatot tartott fenn anyjával, aki Új-Zélandon maradt. Amikor Rutherfordot főrenddé avatták, azt írta anyjának: „Most már Lord Rutherford

vagyok, ez sokkal inkább a te érdemed, mint az enyém. Ernest”. Nagyon feldúlta anyja halála 1935-ben. Rutherford liberális volt és ateista. Tudományos témákban kitűnő írónak

bizonyult, de kortársai szerint:

„amikor magáról kezdett írni, elviselhetetlenül unalmassá vált”. Ellenállhatatlan lelkesedéssel mesélt munkájáról, amibe szívét-lelkét beleadta, és mindig örömmel ismerte el mások teljesítményét. Róla nevezték el a periodikus rendszer 104. elemét: rutherfordium.

**MÉNES ANDRÁS –  
KRASCSENITS ZOLTÁN**



A gyermek Rutherford szobra szülőföldjén



## IRODALOM

- Ernest Rutherford – Biography. NobelPrize.org. Letöltve: 2013. február 21
- Rutherford, E. (1911): *The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom.* Taylor & Francis.
- Longair, M. S. (2003): *Theoretical concepts in physics: an alternative view of theoretical reasoning in physics.* Cambridge University Press. 377-378. pp.
- Campbell, J. (2011): *Rutherford, Ernest 1871-1937.* Dictionary of New Zealand Biography. Ministry for Culture and Heritage. Letöltve: 2011. április 4.
- McKown, R. (1962): *Giant of the Atom, Ernest Rutherford.* Julian Messner Inc. New York.
- Reeves, R. (2008): *A Force of Nature: The Frontier Genius of Ernest Rutherford.* W. W. Norton. New York.
- Wilson, D. (1983): *Rutherford. Simple Genius.* Hodder & Stoughton.
- RÖMPP Vegyészeti Lexikon, Műszaki Könyvkiadó, 1984.
- Fizikai Kislexikon, Műszaki Könyvkiadó, 1977.
- Magyar Nagylexikon, Magyar Nagylexikon Kiadó, 2003.
- Fizikai Kézikönyv Műszakiaknak, Műszaki Könyvkiadó, 1980.
- Műszaki Lexikon, Akadémiai Kiadó, 1974.
- Természettudományi Lexikon, Akadémiai Kiadó, 1968.
- Új Magyar Lexikon, Akadémiai Kiadó, 1962.
- Vészits Ferencné (szerk.): *A Nobel-díjasok kislexikona,* Gondolat Kiadó, 1974.
- John Simmons (1996): *The Scientific 100.* Carol Publishing Group.

# Mit tudsz az izotópokról?

**Lead:** Egy kémiai elem atomjai nem kötelezően azonos tömegűek. Mai szóval, a periódusos rendszerben elfoglalt hely a rendszámtól, vagyis az atom magjában lévő protonok számától függ, amelyhez különböző számú neutron csatlakozhat. Ez a felismerés nagy jelentőségű volt abban az időben, amikor még azt hitték, a természetben előforduló elemek tömege a hidrogén tömegének egészszámú többszöröse (Prout 1815).

## Az izotópok felfedezése és alkalmazása

A történet a radioaktivitás kutatásával kezdődik: Ernest Rutherford (1876-1937), akit a tudomány a nukleáris fizika atyjaként tart számon, 1908-ban kapott kémiai Nobel-díjat a kanadai



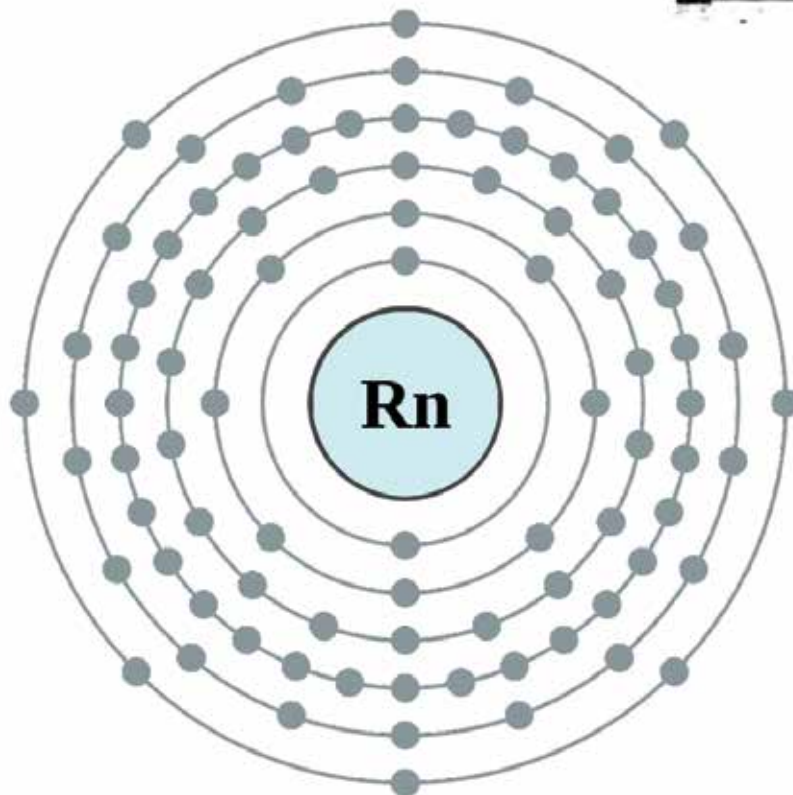
**Ernest Rutherford**

McGill Egyetemen végzett kutatásaiért, amelyek során igazolta, hogy a radioaktív bomlások alkalmával egyik kémiai elem átalakul egy másikba, megkülönböztette és elnevezte az  $\alpha$ - és  $\beta$ - radioaktív sugárzásokat és felfedezte a 86-os rendszámú radioaktív nemes gázt, a radont.

Frederick Soddy (1877-1956) angol kémikus 1900-tól 1903-ig Rutherford munkatársaként radioaktív elemek bomlását tanulmányozta és bevezette a bomlási félidő fogalmát. Később javasolta a bomlási félidők alkalmazását régészeti leletek korának meghatározására, ami széles körben elterjedt (lásd: „Adalékok a titokzatos torinói lepelről” és „Platinafémek” című cikkeinket a Kémiai

*Egy újdonság, egy felfedezés*

*elfogadása és megértése sokszor nehézséget okozott a legnagyobb elméknek is*



**86: Radon**

**2,8,18,32,18,8** os

**A McGill Egyetemen felfedezett radon elektronhéja**

1903-ban egy éves ösztöndíja alatt (University College London) megállapította, hogy a rádium bomlásakor képződő  $\alpha$ -részecskék pozitív töltésű hélium atommagok. 1904-től kezdve a Glasgow-i Egyetemen igazolta, hogy uránium bomlásakor rádium képződik. 1912-ben úgy találta, hogy az elemek különböző formában létezhetnek. Az atomok eltérő változatait izotópoknak nevezte el – a görög

„hely”) szavak összevonásával – arra utalva, hogy ezek kémiaailag azonosak, így a periódusos rendszer azonos helyén kell szerepelniük.

Soddy elméletét a tudományos körök kételkedéssel fogadták, ami nem csoda, hiszen senki nem tudta annak magyarázatát. Az idegenkedésre jellemző, hogy Soddy-t 1921-ben felfedezéseiért kémiai Nobel-díjra javasolták, de a Nobel-



bizottság úgy találta, hogy nem felelt meg Alfred Nobel végrendeletében foglalt kritériumoknak, s ezért az 1921. évi kémiai díjat nem adták ki. A történet azonban szerencsés véget ért, mert 1922-ben két kémiai Nobel-díjat adtak ki: az 1922. évit Francis William Aston kapta, aki elsőként konstruált tömegspektrográfiával igazolta izotópok előfordulását számos nem-radioaktív elem esetében, míg az 1921. évit egy év késedelemmel megkapta Soddy.



**Frederick Soddy**



**Francis William Aston**

Aston eredményeire jellemző, hogy a természetben előforduló 287 izotóp atommag közül 217-et ő fedezett fel. Nevéhez fűződik az egészszám szabály módosítása is: minden izotóp tömege egész szám, az oxigén tömege 16-od részének többszöröse (az oxigén 17-es és 18-as tömegszámú izotópja akkor még ismeretlen volt).

Az izotópok alkalmazása területén Hevesy György (1885-1969) nagyon jelentős eredményeket ért el. 1911-ben Rutherford-tól Manchesterben azt a feladatot kapta, hogy radioaktív ólmot válasszon el közönséges ólomtól.

Miután ez lehetetlennek bizonyult, felismerte, hogy a radioaktív ólom felhasználható a közönséges ólom indikátoraként.



**Hevesy György**



**A Niels Bohr Intézet Koppenhágában**

Az I. Világháborúban Hevesy magyar katonaként a Monarchia hadseregében teljesített szolgálatot. Háború után a Műegyetem Fizikai Kémiai Tanszékét vezette. Amikor 1920-ban megvonták tőle az előadói jogot, Niels Bohr (1885-1962, a róla elnevezett atommodell megalkotója) meghívására Koppenhágába utazott. 1923-ban itt fedezte fel a periódusos rendszerből akkor még hiányzó 72-es rendszámú elemet, amit Koppenhága latin neve (Hafnia) után Hafnium-nak nevezett el. Ugyanebben az évben meghívták a Feiburgi Egyetemre, ahol korábbi elközelését meg is valósította: radioaktív  $^{212}\text{Pb}$  izotóppal követte nyomon egy babfajta (Vicia faba) gyökerében, szárában és leveleiben az ólom felszívódását és lerakódását. Ezzel megalapozta a radioaktív nyomjelzés módszerét, amit azóta már nem csak kutatásra, de diagnosztikai célra is elterjedten használnak.

## HEVESY A II. VILÁGHÁBORÚ ALATT

Koppenhágában dolgozott, ahová két német tudós, Max von Laue és James Franck a Nobel aranyérmét elküldte. 1943-ban, amikor a német hadsereg megszállta Dániát, Hevesy Svédországba emigrált, de előbb az aranyérmeket királyvízben feloldotta, nehogy felfedezzék, hogy az érmekek illégális úton kijutottak Németországból, s ezzel bajba juttassa tudós kollégáit. A Stockholm University College-ban dolgozott 1961-ig. Még 1943-ban neki ítélték a kémiai Nobel díjat „az izotópok, mint nyomjelzők felhasználásáért kémiai folyamatokban”, amit azonban csak egy évvel később, 1944-ben kapott meg.

Hevesy a háború után visszatért Koppenhágába, ahol az aranyérmek oldatát a Niels Bohr Intézet laboratóriumának polcán háborítatlanul megtalálta. Az oldatból az aranyat kicsapta és elküldte a Nobel Society-nak, akik az aranyérmeket az eredeti aranyból újraöntötték.

Hevesy 1959-ben nemzetközi díjat kapott a radioaktív izotópok békés felhasználásáért. 1966-ban Freiburgban halt meg. Családja kívánságára 2001. április 19-én szülővárosában, Buda-pesten ünne-

pélyes keretek között helyezték hamvait örök nyugalomra. Ő máig az egyetlen Nobel-díjas tudós, akinek hazánkban van a sírja.



**Hevesy György sírja a Kerepesi úti temetőben**

## A Deutérium felfedezése

Az izotópok történetének következő, talán legnagyobb meglepetése a nehéz hidrogén (deutérium) felfedezése volt. Harold Clayton Urey (1893-1981), amerikai vegyész tanulmányai során egy évet töltött elméleti fizikai tanulmányokkal a Niels Bohr

Intézetben, majd kinevezést kapott a Columbia Egyetemre (New York), ahol 1931-ben cseppfolyós hidrogén desztillációjával, majd víz elektrolízisével deutériumot állított elő. Az eredmény azonnal világméretű érdeklődést váltott ki, elismerést és kételkedést is okozott.

Az első vita az elnevezés körül alakult ki. Korábban egyetlen elem izotópja sem kapott önálló nevet, hanem azt csak a tömegszámával jellemezték. Urey-nak a név megválasztása is sok gondot okozott, de neki a számos javaslattevő közül korábbi kaliforniai témavezetője, N. G. Lewis volt a legkellemetlenebb, aki dygén, majd deuton mellett tört lán-



**Harold Clayton Urey a deutérium felfedezője**



**Urey vitája Lewis-szal,  
Seo (Sarah) Roh rajza**

dzsát. Urey ragaszkodott a deutériumhoz, amit végül is elfogadtak.

A deutérium felfedezésének méltó elismeréseként 1933-ban Londonban a Royal Society rendezett konferenciát kiváló kutatók részvételével a Nehéz Hidrogén megvitatására. A konferenciát Rutherford nyitotta meg.

„A tudomány történetében közhely, hogy egy új felfedezés, ami először pusztán tudományos érdeklődést vált ki, évek múltán gyakorlati alkalmazást nyer. Jól jellemzi ezt a légkör nemes gázainak (neon és argon) felfedezése, amelyeket ma már nagy mennyiségben használnak ipari célokra. Az oxigén  $^{17}\text{O}$  és  $^{18}\text{O}$  izotópjainak felfedezése rámutatott egy apró különbségre a hidrogén és oxigén relatív tömegei között. Raymond T. Birge úgy vélte, hogy az eltérést a hidrogénben egy 2-es tömegszámú izotóp jelenléte okozhatja. Ez vezette Urey-t arra, hogy megvizsgálja a hidrogén spektrumát. Valóban talált egy spektrumvonalat, ami 1.79 Å egységgel nagyobb mint a hidrogén a-vonala. Ezután nagyobb koncentrációban találta a  $^2\text{H}$  izotópot elektrolízis cellában és rájött, hogy elektrolízis útján a  $^2\text{H}$  izotóp dúsítható. Arra következett, hogy minden 6500 közönséges H atomra egy  $^2\text{H}$  izotóp atom jut.”

A deutérium különleges kémiai reakcióképességét, azaz a hidrogén és deutérium kémiai különbözőségét Polányi Mihály hangsúlyozta.

„Általános az a nézet, – amiért részint magam is felelős vagyok – hogy a deutérium lassabban reagál, mint a hidrogén. Ennek főként két oka van: (1) a zéruspont energia létezése, és (2) a kvantummechanikai áthatolás az energiagáton.”

Ez az érvelés évtizedekkel meghaladta korát és idővel az izotóp-effektusok értelmezésének alapja lett.

Polányi Mihály (1891-1976) – talán az utolsó polihisztor – hazánk szülőtte. 1913-ban orvosi diplomát szerzett, majd kémiai ösztöndíjat kapott a Műszaki Egyetemen. Az I. Világ-háborúban az Osztrák–Magyar Monarchia hadseregében szolgált orvosként. Megsebesült, kórházba került, és lábadozása idején, 1917-ben írta fizikai kémiából doktori disszertációját. 1918-ban a Károlyi kormány egészségügyi államtitkára, de 1919-ben nem lépett be a Vörös Hadseregbe. Még ebben az évben a Műegyetemen kémiai doktorátust szerzett. 1920-ban Németországba emigrált és a berlini Kaiser Wilhelm Institutban nemzetközi híró reakciókinetikai iskolát hozott létre. 1929-ben János nevű fia született. A család a nemzeti-szocialista hatalomátvétel után Angliába emigrált, ahol Polányi 1934-től a Manchesteri Egyetem fizikai kémia professzora lett. Két tanítványa, Wigner Jenő és Melvin C. Calvin később Nobel-díjas lett. A II. Világháború után érdeklődése egyre inkább a társadalomtudományok (közgazdaságtan, filozófia) felé fordult, és a Manchesteri Egyetem 1948-ban Social Science nevű Tanszékét hozott létre számára. Fia a Manchesteri Egyetemen tanult kémiát, majd a Toronto-i Egyetemen lett professzor és 1986-ban, mint John C. Polanyi kapta meg a Kémiai Nobel-díjat elemi kémiai folyamatok dinamikájának tanulmányozásáért.



**Polányi Mihály**



**John C.  
Polanyi**

A Nehéz Hidrogén konferencián rendezett vita alkalmával a deutériumot – mint a hidrogén izotópját – éppen az izotópok felfedezője, Soddy részéről érte erős támadás:

„Kérdéses, hogy a már jól megértett izotóp fogalmat kiterjeszthetjük-e a nehéz hidrogénre pusztán az észlelt spektrum-sávok alapján. . . . Az 1907 és 1910 között felállított szabály szerint, amely végső formáját 1913-ban nyerte el az én laboratóriumomban, Glasgowban, az izotópok egy elem elválaszthatatlan formái. . . . A felfedezett jelentős kémiai különbség a hidrogén és nehéz hidrogén között teljességgel ellentmond az izotóp fogalomnak. . . . A legkevésbé sem kívánom csökkenteni a felfedezés jelentőségét, az amerikai kollégáknak gratulálnunk kell. De óvatossá kell lennünk a nehéz elemekre érvényes megállapítások alkalmazásakor az első periódus elemeire, különösen a hidrogénre. Sohasem jelöltem ki helyet a nehéz hidrogén részére a periódusos rendszerben és ezért a hidrogén izotóp kifejezést kétszeresen is hibásnak tartom.”

A hidrogén izotópjáról folytatott vitát Rutherford olyan zárszóval értékelte, ami a tudományos érvelés iskolapéldája:



„Mint mindannyian tudjuk, Professor Soddy – az izotópok felfedezője a radioaktív elemek körében – úgy találta, hogy ezek azonos helyet foglalnak el a periódusos rendszerben és kémiaileg egymástól elválaszthatatlanok. Azóta sok víz folyt le a hidak alatt és ma már az izotópokról nem kémiaileg elválaszthatatlan elem-fajtákról beszélünk, hanem mint azonos magtöltésű, de különböző tömegű atomokról. Azt hiszem, senki nem vitatja, hogy a nehéz hidrogén magtöltése ugyanannyi, mint a hidrogéné, s így benne egyetlen elektron kering a mag körül, tehát helyesen tekinthető a hidrogén izotópjának. Természetesen megértem Professor Soddy nehézségének okát. Az izotóp elnevezést először nehéz radioaktív elemek atomjaira alkalmazta, amelyek tömegük arányában csak kis mértékben különböztek, nagyon nehezen voltak szeparálhatók, vagy kémiaileg megkülönböztethetők. Ma az izotóp nevet adjuk a nehéz hidrogénnek, amely a közönséges hidrogéntől könnyen elválasztható és nagyon sajátos tulajdonságokat mutat. Ez annak következménye, hogy a hidrogén izotópok tömegének aránya 1 a 2-höz, és ezért ezek minden olyan tulajdonságukban különböznek, ami a tömegtől függ.

Remélem sikerült meggyőzőnöm Professor Soddy-t arról, hogy nem mondunk ellen azoknak a lényeges elveknek, amelyek alapján ő először alkalmazta az izotóp elnevezést.”

(lásd táblázat), de a  $k_H/k_{14}$  hányados csak néhány %-kal haladja meg az egységet. Ugyanígy értékű volna a  $k_H/k_D$  hányados akkor, ha a D atom nem az elszakadó kötésben, hanem valamelyik metil-

csoportban lenne jelen (szekunder effektus). Mivel a deutérium-szubsztitúció egy, míg a  $^{14}\text{C}$ -helyettesítés két atomsúlyegységgel növelte meg a reaktáns tömegét, nyilván nem ez a tényező határozza meg a kinetikus izotóp-effektus értékét. Hanem mi?

Ennek megértéséhez méltatnunk kell egy másik nagy eredményt, a kvantumelmélet felfedezését. Max Planck (1858–1947) német fizikus a fekete test sugárzásának méréséből azt találta, hogy a kibocsátott energia nem lehet tetszőleges értékű, hanem csak bizonyos diszkrét értékeket vehet fel. 1900-ban leírta, hogy a  $\nu$  [s<sup>-1</sup>] frekvenciával rezgő rendszer energiája  $e \nu$  frekvenciával arányos, azaz  $E = h \nu$ , ahol a  $h$  állandó szám:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

amit ma Planck-állandónak nevezzünk. A tudományos világ azt a felfedezést, hogy az energia-skála nem folytonos, hanem csomagokból (kvantumokból) tevődik össze, sokáig nem tudta megemészteni. Erről tanúskodik Planck keserű vallomása:

„Egy tudományos igazság nem úgy diadalmaskodik, hogy meggyőzi az ellenfeleit, hanem inkább olyan módon, hogy az ellenfelek meghalnak, és egy új generáció nő fel, amelyik hozzászokik az igazsághoz.”

Planck eredményeinek elismerése csaknem két évtizedig váratott magára. 1918-ban fizikai Nobel-díjra javasolták, de azt csak 1919-ben kapta meg „az energia

A kétségek ezután hamar eloszlottak, nem utolsósorban azért, mert Rutherford korábbi doktorandusza, a fizikus James



**James Chadwick**

Chadwick (1891-1974) 1932-ben felfedezte a neutron, és ezzel az izotópok létezése érthetővé vált: a rendszámnak megfelelő magtöltéshez eltérő számú neutron társulása hozza létre az eltérő tömegszámokat.

Mivel a neutronnak nincs töltése, könnyen áthalad a töltéssel bíró anyagokon, és behatol az atommagba is, ahol maghasadást idéz elő. Ez a felfedezés elindította az atombomba kifejlesztését.



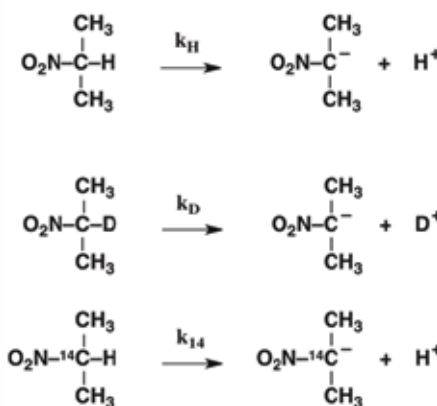
**Az atombomba gombafelhője Nagasaki felett**

Az atombomba ledobásának cselekedete a mai napig kétségek tárgya, és a tudomány megítélését alapjaiban változtatta meg. Korábban nem félték a tudomány eredményeitől, ezt követően azonban kétségek merültek fel a tudomány „áldásai” tekintetében.

Egyidejűleg sokan elfordultak a tudománytól és ezotériákban, áltudományokban kerestek vigasztalást. A tudomány művelői részére felértékelődött a tevékenységük társadalmi hatása iránt érzett felelősség.

## Izotóp-effektus

Most térjünk vissza az izotópok békés alkalmazására! Az a jelenség, amikor az izotópos helyettesítés következtében a reakció sebessége megváltozik, szerves kémiai reakció-mechanizmusok vizsgálatának alapvető módszere lett. Miután a deutérium lassabban reagál, mint a hidrogén, a két izotóp tartalmában eltérő reaktánsok reakciósebességének hányadosát kinetikus izotóp-effektusnak nevezik. Amikor a reakcióban felszakadó kötés tartalmaz két izotópot, az effektust primernek nevezzük. Példaként nézzük meg a 2-nitro-propán C-H kötésének ionos hasadását:



### A 2-nitropropán deutérium és $^{14}\text{C}$ kinetikus izotóp-effektusa

A sebességi állandók hányadosával kifejezett kinetikus deutérium-effektus ( $k_H/k_D$ ) a körülményektől (ionizáló bázis, hőmérséklet) függően 10-nél nagyobb is lehet

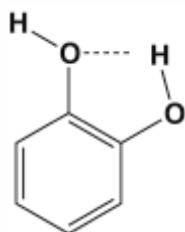
kvantumok felfedezésével a fizika fejlődésének tett szolgálataiért“.

Ezután vegyük szemügyre a deutérium-helyettesítés hatását az infravörös spektrumra, amelyet nem a frekvencia,  $\nu$  hanem a hullámszám,  $\nu^* = \nu/c$  [cm<sup>-1</sup>] függvényében szoktak ábrázolni. (1. ábra)



Max Planck

[http://hu.wikipedia.org/wiki/Max\\_Planck](http://hu.wikipedia.org/wiki/Max_Planck)



Pirokatechin

A pirokatechin két hidroxil-csoportja kétféle állapotú, az egyik szabadabban végez rezgéseket, míg a másik hidrogén-kötésben van. Ennek megfelelően kétféle energiájú vegyértékrezgések nyoma látszik az infravörös spektrumában. A szabadabb rezgés 3460 cm<sup>-1</sup> energiájú fényt nyel el, míg a hidrogénkötésű OH kisebb (3330 cm<sup>-1</sup>) energiájú abszorpciót jelez. A deutérium helyettesítés következtében az elnyelések helye jelentősen eltolódik (2560 és 2470 cm<sup>-1</sup>), ami azt jelzi, hogy az O–D kötés rezgése alacsonyabb energiánál következik be. Megjegyzendő, hogy a spektrum-sávok a rezgések alapállapotból (a legkisebb energiájú állapotból) történő gerjesztéséhez tartoznak. A kvantummechanika következménye az, hogy a kémiai kötések rezgéseinek energiaszintjeit számítani tudjuk. Az n-edik energiaszint értéke:

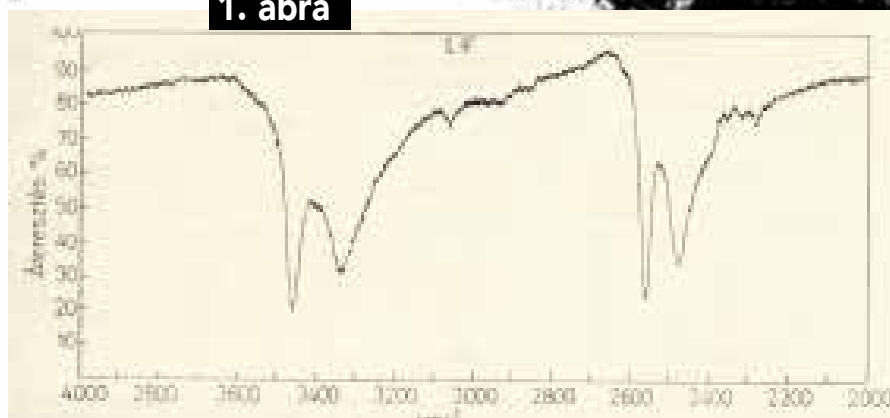
$E_n = (n + 1/2) h\nu$ , tehát az  $n = 0$  szinthez tartozó, úgy nevezett zéruspont energia ( $\Delta ZPE$ ) értéke nem nulla, hanem  $E^0 = 1/2 h\nu$ . Ebből következően a zéruspont energiák az izotópos helyettesítés következtében különböznek ( $\Delta ZPE$ ):

$$\Delta ZPE = E_H^0 - E_D^0 = 1/2 h (\nu_H - \nu_D)$$

A kémiai kötés alapállapotban harmonikus rezgéseket végez, amelynek frekvenciáját a következő képlettel számíthatjuk:

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{k/\mu}$$

1. ábra



50 %-ban deuterált pirokatechin infravörös spektruma

ahol  $k$  az erőállandó és  $\mu = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)$  a rezgésben lévő rendszer redukált tömege. Mivel az erőállandó a két izotópos kötésre nem különbözik, a frekvenciák különbsége a redukált tömegek különbségétől származik: pl. esetünkben O–H kötésre  $\sqrt{16/17} = 0.970$ , O–D kötésre  $\sqrt{32/18} = 1.33$ . Ennek alapján a frekvenciák hányadosa:

$$\nu_H/\nu_D = 1.33 / 0.970 = 1.375$$

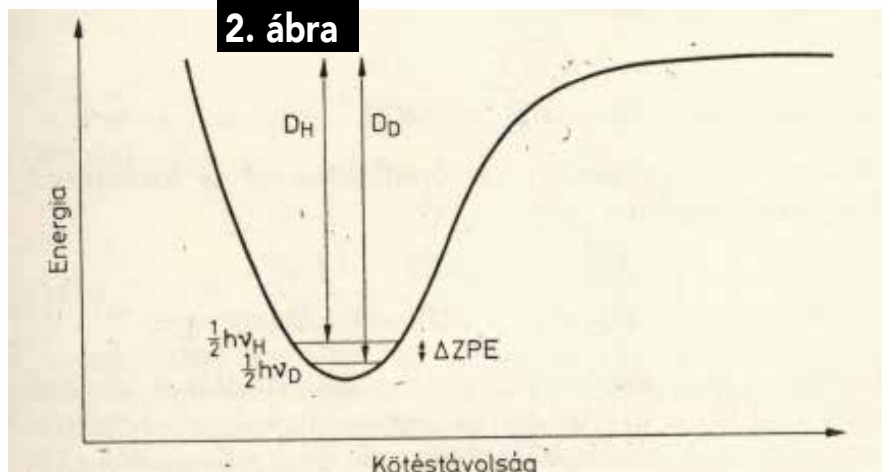
míg a spektrum sávok hányadosa:  $3460 / 2560 = 1.352$ , ill.  $3330 / 2470 = 1.348$ , amelyek jó közelítésben egyenlők a számított értékkel és nincsenek messze a  $\sqrt{2} = 1.41$  értéktől. Mint látható, a redukált tömeg értékét a kisebb tömeg (H, ill. D) határozza meg.

A zéruspont energia fogalma lehetővé teszi, hogy a kinetikus izotóp-effektust szemléletesen ábrázoljuk. (2. ábra)

Ha egy C–H, ill. C–D kötés gázfázisban disszociál, a kötések alapállapotának különbsége ( $\Delta ZPE$ ) a disszociációs energiák különbségében tükröződik. A disszociáció útjában ugyanis a stabilis kötések reprezentáló energia-völgyből a felszakadt kötéseknek megfelelő energia-plátóra való feljutáshoz szükséges energia elnyelése áll. A hidrogént tartalmazó kötés tehát kisebb energia felvételével disszociálhat, mint a nála alapállapotban alacsonyabb energiaszinttel jellemezhető C–D kötés.

Amennyiben a kötések újabb kötésekbe alakulnak át, úgy a reakció termékeit is energia-völgy reprezentálja. A két völgy

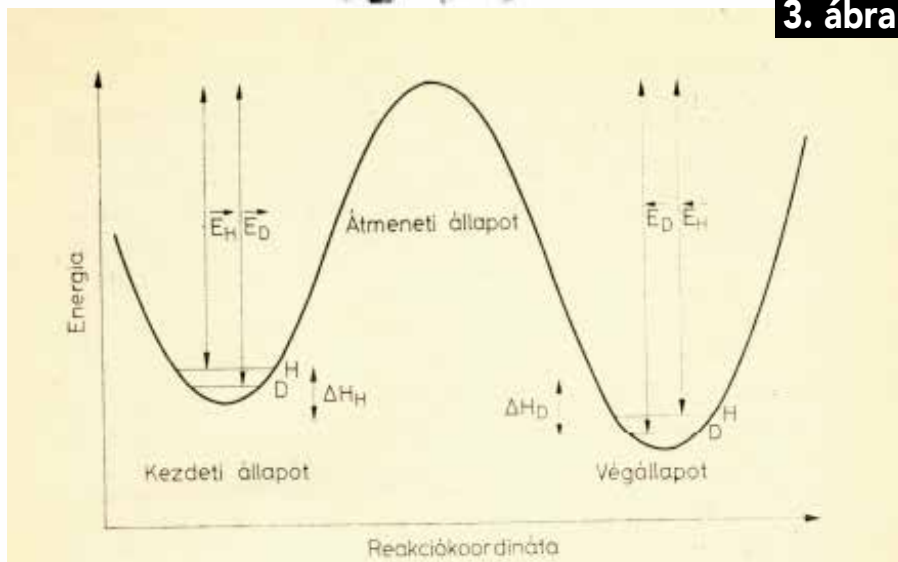
2. ábra



Izotópos kötések disszociációs energiája



3. ábra



ben Ronald P. Bell számításai alapján. (4. ábra)

Összetett mechanizmusú reakciók esetén, amikor az egymást követő lépéseknek csak egyike tartalmazza az izotópos kötés felszakadását, a helyzet bonyolultabb. Ilyen pl. az elektrofil aromás szubsztitúciós reakció. (5. ábra)

A reakció első lépésében (1) átmeneti komplex képződik, ami nem stabilis és kétféle úton bomlik: visszaalakul (–1), vagy deprotonálódik terméké (2). Az izotópos C–H kötés a 2-es lépésben szakad fel. A teljes reakció kinetikai megoldása a következő:

Izotópos reakciók kezdeti és végállapota közötti energiagát

Hőmérséklet (°C)	$\frac{k_H}{k_D}$			
	C–H	N–H	O–H	S–H
200	4,3	4,6	5,0	3,6
100	6,3	6,9	7,7	5,1
50	8,3	9,3	10,5	6,6
25	9,9	11,2	12,8	7,7
0	12,2	14,0	16,1	9,3
– 25	15,8	18,3	21,3	11,7
– 50	21,5	25,4	30,1	15,4
– 100	52,1	64,6	80,5	33,8
– 200	11700	19500	32800	4200

4. ábra

$$\text{Sebesség} = \frac{k_1 k_2 [B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [\text{ArH}] [E^+]$$

Mivel a deprotonálás (különösen prótikus oldószerben) gyorsan megy végbe, érvényesül az alábbi egyenletlenség:

$$k_2 [B] \gg k_{-1}$$

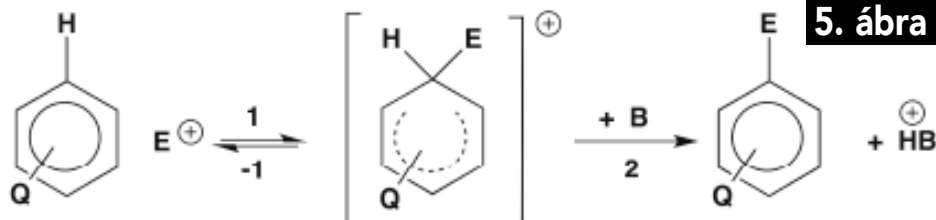
C–H, N–H, O–H és S–H kötések felszakadásával járó reakciók félklasszikus határértékei

között emelkedik a reakció útját álló energiagát, amelynek csúcsát átmeneti állapotnak is hívják. (3. ábra)

A rendszer energiájának a reakciókoordináta mentén történő ábrázolása lehetővé teszi az izotóp-effektusok úgy nevezett félklasszikus határértékének kiszámítását egyetlen lépésből álló, ún. elemi reakciók esetére. A határérték a reakció körülményei által megengedett maximális értéket jelenti, (a félklasszikus jelző arra utal, hogy a zéruspontenergiát a klasszikus fizika nem ismerte, de a számítás figyelembe veszi) azaz a teljes  $\Delta ZPE$ -t tekinti az izotópos reakciók aktiválási energiái különb-

ségének, ami vagy megmérhető (az infravörös spektrumban), vagy számítható. A fenti táblázatban a C–H, N–H, O–H és S–H kötések felszakadására jellemző értékeket láthatjuk a hőmérséklet függvényé-

aminek az a következménye, hogy a sebességben az izotópos kötés felszakadásának sebességi állandója ( $k_2$ ) nem jelenik meg (kiesik), tehát izotóp-effektus nem lép fel (a hidrogén- és deutérium-tartalmú



5. ábra

Elektrofil aromás szubsztitúció kétlépéses mechanizmusa

6. ábra



reaktánsok sebessége megegyezik). Ha azonban a reakció aprótikus oldószerben megy végbe, elérhető, hogy az egyetlőtlenség megforduljon:

$$k_{-1} \gg k_2[B]$$

s ekkor a reakció sebessége a  $k_2$  sebességi állandótól függ, tehát izotóp-effektus mérhető.

A félklasszikus határértékek tehát azt is megmutatják, hogy a fenti összetett reakcióban a második egyetlőtlenség milyen mértékben teljesül, ill. határesetben a  $k_H / k_D$  hányados maximálisan mekkora lehet. Legalább is addig volt ez így, ameddig kísérletileg nem mértek nagyobb hányadosokat. Ez bizony több esetben is előfordult, pl. különböző fenolok észterek oldatában lejátszódó gyökös reakciójában, ami az O–H kötés felszakadásával jár. (6. ábra)

A reakcióban 50°C hőmérsékleten

$k_H / k_D = 18$  értéket is mértek és a szubsztituensek változtatásával az izotópeffektus maximumgörbe szerint változott. (7. ábra)

## Alagúteffektus

A kvantumelméletnek egy másik következménye az energiagáton történő áthaladásra vonatkozik. A kis tömegű hidrogén ugyanis részleges hullámtermészete miatt a gát csúcsánál alacsonyabb energiával is áthatolhat. Erre vonatkozott Polányi Mihály feltevése az 1933-ban tartott Nehéz Hidrogén konferencián, jóllehet a gáton keresztüli áthatolást (alagúteffektust) az Eyring-féle átmeneti állapot elmélet hatása alatt nem értelmezte helyesen. Ronald Bell (1907–1996) nemzetközi hírt szerzett a proton-transzfer reakciók tanulmányozása során és élharcosa lett annak, hogy az alagúteffektust figyelembe kell venni a hidrogén izotóp-effektusok értelmezésében.



**Ronald P. Bell (E. Caldin, V. Gold: Proton-Transfer Reactions, Chapman, 1975)**

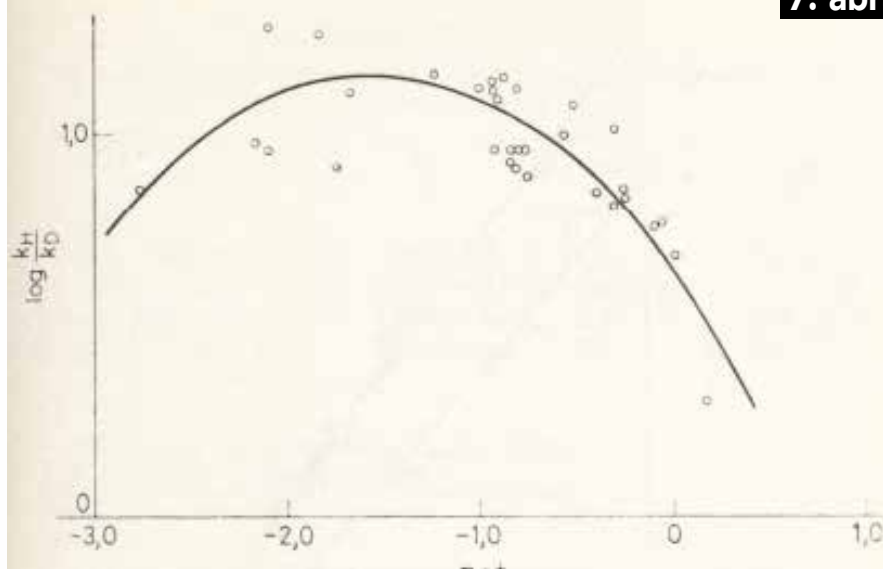
Bell terminológiája – a félklasszikus határérték – arra utal, hogy ezek a számok még az alagúteffektust elhanyagolják. Az izotóp-effektusok teljesebb értelmezése a következő ábrán látható. (8. ábra)

Az izotópos reakciók aktiválási energiája ( $E_A$ ) tehát két tényező miatt különbözik: az aktiválási energiák különbsége a

kétféle különbség összege lesz. (9. ábra)

Első pillanatra talán meglepőnek látszik, hogy az ábrán a deutérium részére is megengedünk alagút-nívót, amikor sokan még a hidrogén alagút-áthatolását is kétségbe vonják. Az energiagáton való áthatolás azonban nem csak a redukált tömeg értékétől függ, hanem az energiagát szélességétől is, ami reakciónként változhat. Valójában az alagúteffektus nemcsak a félklasszikus határértéket meghaladó  $k_H/k_D$  értékekre ad magyarázatot, hanem az izotóp-effektus maximum-függvényét is értelmezni tudja. A szerkezeti paraméterek változtatása révén az energiagát szélessége is változik és ez eleinte csak a hidrogén részére engedi meg a gáton történő átszivárgást, ami a sebességet exponenciálisan növeli. A nagyon keskeny gátakon a hidrogén sebessége már nem sokat nő, azonban a deutérium részére jelentős sebességnövekedés áll be és ez a  $k_H/k_D$  értékét telítésbe viszi, majd

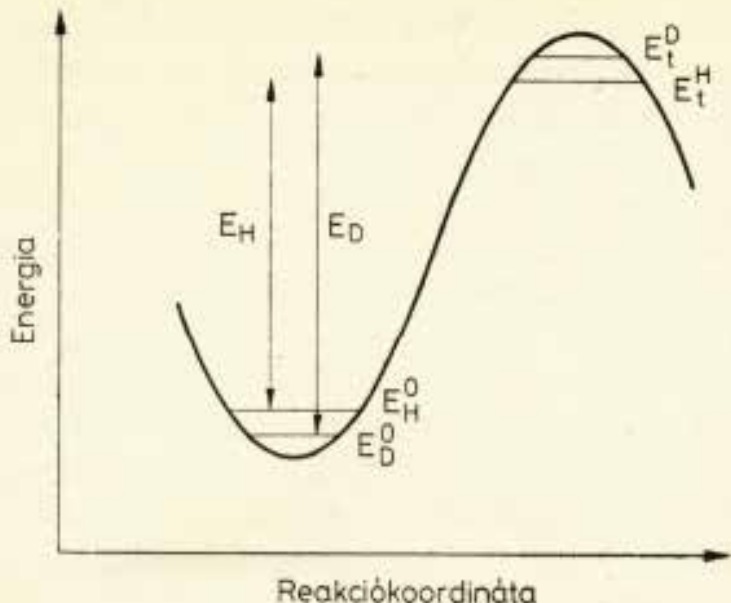
7. ábra



A  $k_H/k_D$  maximális értéke nagyobb, mint a félklasszikus határérték fenolok gyökös reakciójában



## 8. ábra



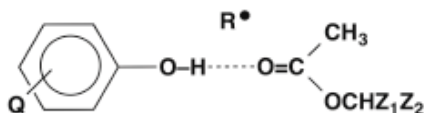
Hidrogén izotóp-effektus értelmezése a zéruspont energiák és alagút-szintek különbségeinek figyelembevételével

## 9. ábra

$$\Delta E_A = E_D - E_H = \Delta ZPE + \Delta E_t = (E_H^O - E_D^O) + (E_t^D - E_t^H)$$

csökkenti a kezdeti, s ezáltal maximális értéken viszi át.

Indoklást igényel azonban, hogy miért keskeny az energiagát a bemutatott gyökös reakcióban:



Mint azt az infravörös spektrumban látunk, a pirokatechin hidrogénkötésben lévő O–H kötésének energiája kisebb (stabilitása nagyobb) a szabad állapotú kötésénél. A kinetikus izotóp-effektus bizonyítja, hogy ebben a reakcióban az O–H kötés sebességmeghatározó módon felszakad. Ha

az R• gyök az O–H kötetést oldalról támadja, a H atom kilépése a két oxigén szomszéd között olyan mértékű elmozdulással jár, ami meghaladja a kémiai kötések hosszát (> 1 Å) tehát széles energiagátnak felel meg. Ahhoz, hogy keskeny energiagáton történjen az O–H kötés felszakadása, a hidrogénnek a hidrogénkötésben belül kell mozognia. Ez akkor valósulhat meg, ha a reakció két lépéses mechanizmus szerint játszódik le. (10. ábra)

Első lépésben a gyök a karbonil szénatomján addicionál és a gyök a karbonil oxigénatomjára kerül. Ez a köztitermék kétféle úton reagálhat:  $k_1$  sebességi állandóval visszaalakul, vagy  $k_2$  szerint tovább reagál. Az O–H kötés a 2-es sebesség-meg-

határozó lépésben szakad fel, tehát  $k_1 \gg k_2$  és a hidrogénatom a hidrogénkötésben belül  $\approx 0.3 \text{ \AA}$  távolságot tesz meg, tehát az energiagát nagyon keskeny. Ezt a mechanizmust más, az izotópeffektustól független módszerek is igazolták.

A kinetikus izotóp-effektus módszere tehát értékes eszköz szerves kémiai reakciók mechanizmusának kutatásában. Alkalmazásával makroszkópikus mérésekből egyetlen kötésre kapunk jelzést, mégpedig annak átalakulása közben, azaz abban a pillanatnyi időszakban, amely általában el van zárva a közvetlen észlelés lehetőségétől.

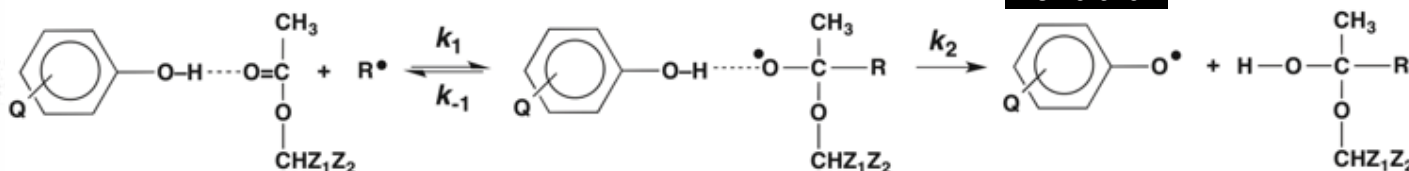
Simonyi Miklós  
MTA Természettudományi  
Kutatóközpont



### TOVÁBBI OLVASNIVALÓK:

- Proc. Roy Soc. A 1934, 144, doi: 10.1098/rspa.1934.0032
- R. P. Bell: Chem. Soc. Rev. 3, 513, 1974
- R. P. Bell: The Tunnel Effect in Chemistry, Chapman, 1980
- M. Simonyi, I. Mayer: J. Chem. Comm. Chem. Commun, 1975, 695
- J. Kardos és mtsai: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1978, 405
- Simonyi M. Fitos I.: A Kémia Újabb Eredményei, 1980, 11-129
- D O'Leary: Nature Chem.4, 236, 2012

## 10. ábra



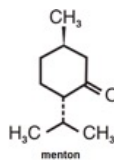




mint fényenergiát megkötő színanyagok A béta-karotin az A-vitamin probiotikuma, vagyis ez az anyag az, amiből a szervezet a májban A-vitamint képes előállítani. A  $\beta$ -karotin a sárgarépában található meg a legnagyobb mennyiségben.

A lutein fontos komponense a szemnek. A szervezetbe természetes úton, az említett zöldségek fogyasztásával kerül. A retinán található sárgafoltban van jelen nagy koncentrációban. A sárgafolt az éleslátás helye. A szemlencse ide vetíti a képet, amire fókuszálunk.

Szerepe az erős fény károsító hatásának csökkentése. Az elfogyasztott lutein mennyisége és a sárgafolt lutein koncentrációja között kapcsolatot mutattak ki. A sárgafolt lutein tartamának növelése csökkenti az időskori látásromlás esélyeit. A körömvirág szirmai különféle illóolajokat (mentont, karvont), karotinoidokat, flavonoidokat, szaponinokat, szabad triterpéneket, poliszacharidokat tartalmaz.

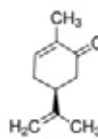


menton

A menton  $C_{10}H_{18}O$  összegképletű monoterpén-  
keton vegyület, szerkezetileg a mentolhoz hasonlít, mely egy  
szekunder alkohol csoportot

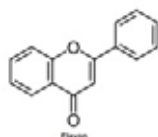
tartalmaz a karbonilcsoport helyén. A kozmetikai ipar használja mentol illata miatt.

A karvon  $C_{10}H_{14}O$  összegképletű vegyület, két optikai izomére létezik



karvon

Az S-karvon köményillatú, a köménymagolaj és a mandarin héj olajának egyik komponense. Tükörképe az R-karvon a mentaolajban található.



A flavonoidok polifenolok, a flavon molekula származékai. A biológiailag fontos flavonoidok hidroxilcsoportokat tartalmaznak a flavon molekula két terminális gyűrűjén. Ismert antibakteriális, antifungális és gyulladásgátló hatásuk.

A szaponinok szteránvázis glikozidok, felületaktív anyagok, vízzel rázva habzanak. Gyulladáscsökkentő hatásuk van. A szaponinok fokozzák más hatóanyagok oldékonyságát és felszívódását.

Tea készítéséhez a növény virágzatát kell felhasználni. A körömvirágot forró vízzel leöntve ( $80^\circ$  Celsius), néhány percreg ázni hagyva, leszűrve fogyasztható. **Kőszegi Lídia**

## IRODALOM

- Malinow, M.R és mások, *Invest Ophthalmol Vis Sci*, 1980, 19(8) 857-63.  
Johnson, E.J. és mások, *Am. J Clin Nutr.* 2000, 71(6) 1555-62  
Akihisa T. és mások: *Phytochemistry*. 1996, 43 1255-1260.  
Boucaud-Maitre és mások, *Pharmazie*. 1988, 43 220-221  
Eva Jiménez-Medina és mások, *BMC Cancer* 2006, 6 119  
Kalvatchev Z, és mások: *Biomed Pharmacother*. 1997, 51: 176-180.

# Vegyészeti Múzeum

Tíz évvel ezelőtt komoly változások történtek az addig alapítványi keretek között működő várpalotai Vegyészeti Múzeum életében. A gyűjtemény ekkor, egy évtizeddel ezelőtt csatlakozott az Országos Műszaki Múzeumhoz. Az Országos Műszaki Múzeum és a Közlekedési Múzeum egyesülésével létrejövő Magyar Műszaki és Közlekedési Múzeum pedig 2009-től lett a Vegyészeti Múzeum fenntartója. Mi látható ma a magyar kémia múltjából a dunántúli ipari város szívében álló várban, ebben az önmagában is figyelemre méltó műemléképületben? Ezt mutatjuk be galériánkban.





# Várpalotán

Várpalota nemcsak Veszprém megye vagy a Dunántúl, hanem az egész ország egyik legfontosabb ipari és ezen belül vegyipari centruma mind a mai napig. Ezért esett a választás a városra mint a kémia múltjából származó emlékek gyűjtési központjára 1961-ben. Az Ötvös Dániel vegyészmérnök felügyelete alatt indult gyűjtőmunka eredményeként gazdagodó egyre bővülő gyűjteményt azonban kezdetben még nem Várpalotán, hanem Budapesten, a nehézipari minisztériumban helyezték el. Ez a kollekció „utazott át” 1969-ben Várpalotára, a török korban végvárként fontos szerepet betöltött, ám azután romossá vált várépület néhány helyreállított helyiségébe.

A vár rekonstrukciós munkái nem kevesebb, mint három évtizedig tartottak, a helyreállítások 1997-re fejeződtek be. A múzeum azonban ekkor már folyamatosan működött.

2001 óta  
működik az  
Alkímista tábor”





**A várpalotai vár a török korban**

A Vegyészeti Múzeum tevékenységének látványos eleme 2001 óta az „Alkimista tábor” című nyári diáktábor. A tábor célja a szervezők hitvallása szerint: „a kémia népszerűsítése a tanulóifjúság körében. Ezzel is igyekezik elősegíteni a vegyipar és társadalom kapcsolatának javítását. Az Alkimista tábor résztvevői az ország egész területéről érkező általános iskolás és középiskolás diákok, akik tanári irányítás mellett vesznek részt a múzeumban és más helyszíneken tartott foglalkozásokon. Várpalota, Székesfehérvár, Veszprém, Budapest, Debrecen Dorog, Tokod, Pécs, Szeged városok, valamint a közelebbi és távolabbi kisebb települések iskoláiból évente általában 15-20 táborozót fogadott a múzeum.

A program több elismerésben részesült, közeli és távolabbi iparvállalatok részéről széleskörű támogatást kapott. 2002-ben Kapocsi Margit Katalin tanárnő, aki az „Alkimista tábor” szervezésének ötletét felvetette és aki azóta is a tábor foglalkozásainak irányítója a Magyar Vegyipari Szövetségtől felkérést kapott arra, hogy a táborban végzett munkával

vegyen részt a CEFIC által meghirdetett Tudomány az Oktatásért Nemzetközi Díj pályázaton. A pályamű magyar és angol nyelven készült a táborszervezők együttműködésével Gyerekek a Magyar Vegyészeti Múzeumban címmel és poszter alakban, video anyag melléklettel nyújtották be. A pályázat a hazai fordulón első helyet kapott és a brüsszeli nemzetközi zsűri is elismerte teljesítményüket, mert értékelésük szerint: Az anyag jól szemléltette egy természettudományi múzeum szerepét a kémia oktatásában”.

A vár jelenlegi arculatát a 2005-2013. között végzett újabb felújítási munkák határozták meg. E bővítések, átépítések nyomán nyílt meg a Múzeum új, ma is látható kiállítása. Képeink, melyek forrása a vegyészeti múzeum.hu oldal, ezt az állapotot mutatják.

A múzeum gyűjteményei – a múzeumi alapítvány összegzése szerint -- az évtizedek során folyamatosan gyarapodtak, 2013 végén a tárgyi gyűjtemény több mint 11 000 darabból, az általános ipartörténeti dokumentációs gyűjtemény 47 000 dokumentumból, a könyvtár több mint 19 000 kötetből állt. A

Múzeum a fennállása óta eltelt több, mint 50 év alatt 140 nagyobb rendezvényt és 12 állandó kiállítást szervezett. Évente 10-15000 látogatót fogad.

A legnevesebb magyar kémikusok arcképét a „Híres vegyészek arcképcsarnoka” kiállításban helyezték el.

**(Következő számunkban bemutatjuk a Kémiai Örökség Múzeumát Philadelphiában – a Szerk.)**



**A várpalota a török végvári harcok idején**



## Munkatársaink

### Rovatvezetők

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

## Kémiai Panoráma

Felelős kiadó és főszerkesztő:

Pálinkás Gábor

Kiadja az MTA Természettudományi

Kutatóközpont

Kapcsolat: 1117 Budapest,

Magyar tudósok körútja 2.

e-mail: [panorama@chemres.hu](mailto:panorama@chemres.hu)

Tördelés-képszerkesztés: Horák Ferenc

Szakmai tanácsadó: Gózon Ákos

Honlap: [www.kemiaipanorama.hu](http://www.kemiaipanorama.hu)

