

Kémiai PANORÁMA

2018. évfolyam 1. szám

KUTATÁS A MARSÍ ÉLET NYOMAI UTÁN

SZÁZ ÉVE SZÜLETETT GERTRUDE BELLE ELION

GLUTÉNÉRZÉKENYSÉG

VIHAR A PERIÓDUSOS RENDSZER KÖRÜL

ILLATOS MOLEKULÁK

A RÁDIUM CSILLOGÁSA

A FEKETE NADÁLYTŐ

AKI KÍVÁNCSI KÉMIKUS KUTATÓTÁBOR

BECK MIHÁLYRA EMLÉKEZÜNK



Kedves Olvasónk!

Talán emlékeznek: néhány lapszámunkkal ezelőtt már idéztem azt az eléggé széles körben elterjedt, szellemesnek szánt bonmot-t, amely szerint a kémiától idegenkedők így sóhajtának fel a nap végén: „Megint eltelt 24 óra anélkül, hogy használtam volna a kovalens kötésről tanultakat!”

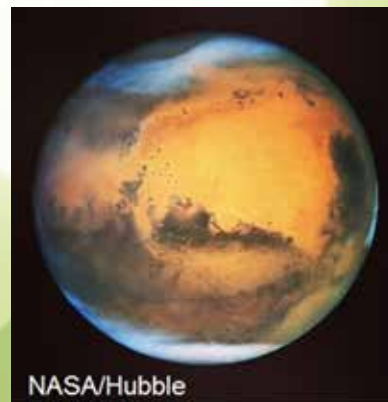
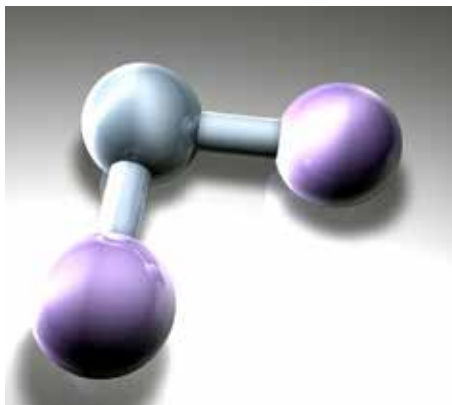
A fenti, furcsa jópofáskodással szembeni általános ellenérzésemet már korábban kifejtettem. A közelmúltban azonban konkrétan is kritikusan idéztem fel magamban.

Az MTA TTK-ban és a BME-n ugyanis rendkívül izgalmas és előremutató közös alap kutatások hírével, ismertetésével találkoztam, a kovalens kötés szolgálatba állításával kapcsolatban, még hozzá a rákkutatás és a gyógyszerkutatás terén. (Például: <http://mta.hu/esemenynaptar/2018-05-24-kemomo-qsar-2018-szimposium-2056> vagy https://www.bme.hu/hirek/20180704/Nem_eleg_muvelni_kozerthetove_is_kell_tenni_a_tudomanyt)

Iskolai definíció szerint kovalens kötés az, amelyet két atom között két közös elektron hoz létre. A kovalens kötés nagyon erős és stabil, olyannyira, hogy normál körülmények között legtöbbször felbonthatatlan. A klasszikus gyógyszerkutatás eddig a gyógyszermolekula nemkovalens kötődést helyezte előtérbe, azért, mert súlyos mellékhatásokat okozhat az, ha ez a felbonthatatlan kötés nem a betegségért felelős célfehérjével, hanem egy jól működő és fontos enzimmel alakul ki. (Ez azt jelenti, hogy a kívánt hatás helyett egy másik életfolyamatba „szól bele” a gyógyító, amely addig teljesen rendeltetészerűen működött.) A kovalens kötéssel nagyon markáns hatást lehet elérni, hiszen az a fehérje, amelyen kötődik egy hatóanyag-molekula, végérvényesen „tönkremegy”. Bizonyos esetekben azonban éppen erre lehet szükség: leginkább a rákterápiában lehet kecsegtető a kovalens kötés használata, amikor a kóros sejtburjánzást okozó fehérjékkel való leszámolás ígéretét hordozhatja.

A kutatások részletes bemutatására egy szerkesztőségi beköszöntő terjedelme kevés. Arra azonban talán ez a röviden felvillantott téma terület már elegendő lehet, hogy meggyőzzük a vegyészettől idegenkedő poényárosokat: érdemes odafigyelni kémiaórán, sosem tudhatjuk, az élet mely területén lehet igenis szükségünk akár a kovalens kötésre is!

Gózon Ákos



4-11 A vörös bolygó vizsgálata

Kutatás a marsi élet nyomai után
Pálinkás Gábor



12-14 Vírusok ellenszerét kutatta

Száz éve született Gertrude Belle Elion

Ménes András

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.





15-17 Cöliakia Gluténérzékenység

Takács Krisztina



18-21 Négy új elem nyomában Vihar a periódusos rendszer körül

Simonyi Miklós

AZ ELEM PERIÓDUSOS RENDSZERE

22-25 Illatos molekulák A természet érdekes molekulái

Pálinkás Gábor



26-27 Csillogó rádium A rádium sillogása

Simonyi Miklós

88
Ra
Radium
226.025

28-29 Gyógyító molekulák növényekben

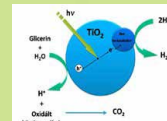
A fekete nadálytő

Kőszegi Lídia



A glicerín fotokatalitikus reformálása

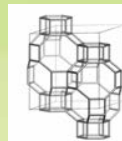
30-32



Somogyi Anett

A füstgáz nitrogén-oxid tartalmának csökkentése zeolit katalizátoron

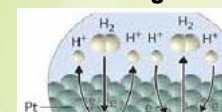
33-35



AI-Hag Johanna és Kenyeres Éva

Az elektrokatalízis alapjai

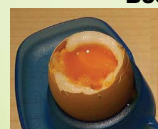
36-38



Engel Botond és Veres Eszter Vivien

A lány tojás titka

39-40



Beck Mihály

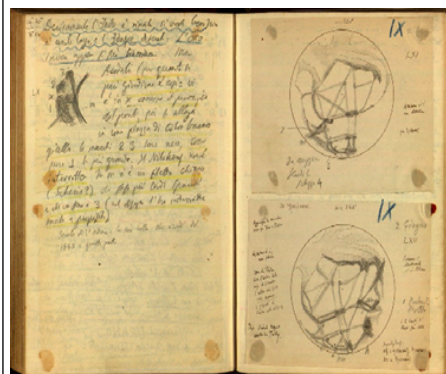
Kutatás a marsi élet nyomai után

A marsi élet kutatásának napjainkig öt nagy fejezete volt. A marsi „csatornák” feltételezése, rádiójelek megfigyelése, vegetáció utáni kutatás, marsi meteoritok analízise, majd űrszondák bolygó körüli pályára állítása, vagy felszínére juttatása.

Egészen az utóbbi évtizedekig egyetlen más bolygót sem kísért ekkora figyelem, vagy spekuláció, mint a Marsot. Egyetlen más bolygót sem közelített meg vagy landolt felszínén annyi űrszonda, mint a Marson, az élet nyomai után kutatva az 1964-ben felbocsájtott és 1965-ben 9800 kilométerre a Mars felszínét megközelítő Mariner-4 űrszondától a 2012-ben a felszínen landoló önjáró Curiosity Mars rover-en át a NASA ez évben (májusban) a Mars felé haladó és majd novemberben felszínén landoló InSight szondáig. A marsi élet nyomai

utáni kutatás másfél évszázados története hullámzó volt. Hol úgy tűnt megfigyelések magyarázhatóak korábbi vagy talán jelenleg is létező életformákkal, majd ezt követő alaposabb megfontolások ezt vagy megcáfolták, vagy rámutattak, hogy a megfigyelések más nem biológiai természetű okokkal is magyarázhatóak. Így aztán a kérdés a mai napig megválaszolatlan maradt.

A Mars 1870-es évek végén keltette fel a figyelmet, miután Giovanni Schiaparelli olasz csillagász 1877-ben és 1879-ben a Mars egymást követő oppozíciójának éveiben



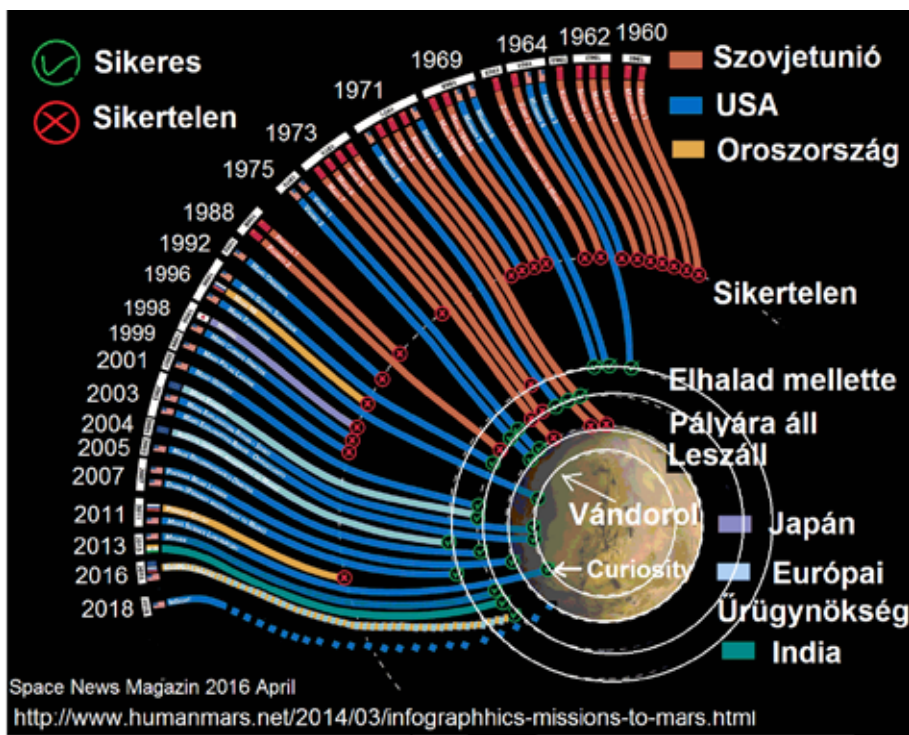
Schiaparelli naplója
Biblioteca dell' Osservatorio Astronomico di Brera

ben távcsövén „csatornákat” (canali) figyelt meg a bolygó felszínén. Később 1893-ban már úgy írta le a Marsot, mint poláris jégsapkával ellátott bolygót, mely jégsapka nyáron megolvad és a folyékony víz a csatornákon délre lefolyva elterül a bolygó felszínén. Úgy gondolta, hogy a csatornák természetes eredetűek, de nem zárta ki annak lehetőségét sem, hogy mesterségesen épültek.

Később Percival Lowell amerikai üzletember és csillagász saját csillagvizsgálójában egy teljes évtizedet áldozott arra, hogy ezeket a „csatornákat” tanulmányozza. Részletes rajzokat készített a Marsot behálózó csatornák rendszeréről. Kutatási eredményeiről 1895 és 1908 között három könyve is megjelent, a Mars, a Mars és

”
A Curiosity űrszonda szerves molekulákat talált a marsi homokban és a metán szezonális változását észlelte a talaj közeli légkörében
”

HTTP://WWW.HUMANMARS.NET/2014/03/INFOGRAPHICS-MISSIONS-TO-MARS-HTML



Mars missziók 1960-2018 között



csatornái, illetve a Mars mint az élet lakhelye címekkel. Schiaparelli óvatosságát figyelmen kívül hagyva úgy gondolta, hogy a bolygón egykoron egy fejlett civilizáció élt, amely a Mars kiszáradása miatt építette ki a csatornahálózatokat. Bár Lowell elgondolásai hosszú ideig népszerűek voltak, a csillagászok szkeptikusan fogadták az elgondolást. Később 1909-ben, a Mount Wilson Observatórium (Kalifornia) korszerű nagyobb felbontású távcsövével készült felvételei alapján kiderült, hogy a csatornáknak vélt felszíni mintázatok geológiai erózió útján alakulhattak ki.

Izgalmat okozott 1901-ben Nikola Tesla, neves és sikeres mérnök feltaláló „Beszélgetés a bolygókkal” című újságcikke is. Ebben leírta, hogy két évvel azelőtt csiripelő rádiójeleket észlelt, amelyekről azt gondolta, hogy a Marsról származnak. Később 1919-ben Guglielmo Marconi spekulált bolygóközi kommunikációról, mivel különös, morzejelekhez hasonló rádiójeleket ő is észlelt. Ma már tudjuk, hogy Tesla és Marconi által észlelt alacsony frekvenciás rádiójelek elektromágneses zajok, melyeket a földi légkörben villámlásokból erednek és a Föld mágneses erővonalai mentén terjednek. 1924-ben a Mars ismételt oppozíciójakor David Todd az Amherst College Observatórium igazgatója rá tudta venni az amerikai hadsereg

rádiós egységeit rádióhullámok megfigyelésére, azonban a kísérlet teljesen sikertelen eredménnyel végződött.

A marsi élet kutatásának harmadik fejezete vegetáció létezésének feltételezése volt a Marson, melyet a bolygó poláris jeges sapkái és felszíne más sötét foltjainak évszakoktól függő méretváltozásai alapoztak meg. A XX. század húszas éveiben a legtöbb csillagász meg volt győződve arról, hogy a felületi színváltozások a vegetáció jelei. A marsi vegetáció hipotézisének végül is a Mariner 4,6,7 űrszondák felszínről készített részletes fényképeivel vetettek véget, melyek a vegetáció hiányáról és köves, szedimentációs, kráteres felszínről tanúskodtak. A felvételek alapján a Mars felszíne hasonló képet mutatott, mint a Holdé. Sok kráter és meteorit becsapódásának nyomai voltak láthatóak. Ezzel véglegesen lezárult létező vegetáció feltételezése a bolygón.

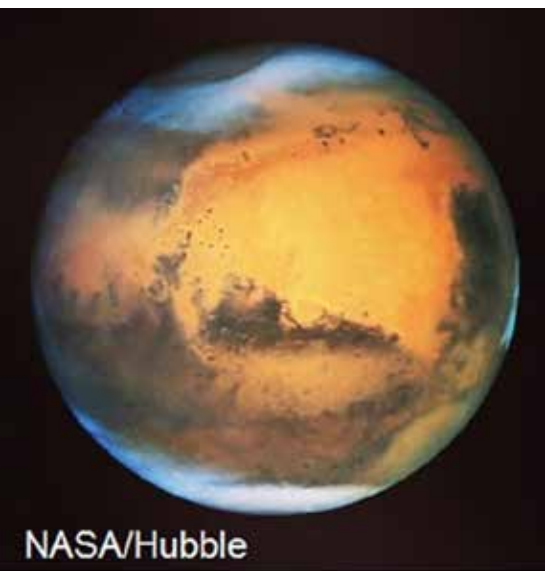
A XX. század második felében a rakéatechnika fejlődése lehetővé tette szondák Mars közelébe juttatását. A kísérletek a Mars szondákkal történő vizsgálatára, 1960 és 1964 között kezdődtek meg. A korábbi romantikus elképzeléseket felváltották tudományos igényű kérdések. A Mars missziók célkitűzései az élettevékenységhez alapvetően szükséges víz, szerves molekulák és egyszerű életformák, mikrobák nyomai utáni kutatás lett.

Az első 6 kísérletben nem sikerült szondát juttatni a Mars közelébe. A Mariner-4 volt az első sikeres Mars mellett elrepülő szonda 1964-ben. A Mariner-4 közeli képeket küldött a Mars felszíni alakzatairól, mérte a légnyomást a bolygó légkörében, kozmikus sugárzás intenzitását és nem észlelt mágneses teret. A Mariner-4 szondát 1967-ben, a Mariner-6 és 7 követte. 1971-ben a Mars kutatásának újabb fejezete nyílt meg, sikerült 3 űrszondát bolygó körüli elliptikus pályára állítani. Ezek közül a Mariner-9 pályára állt, majd ezt követte a szovjet Mars-2 és Mars-3. Az utóbbi kettő leszálló egységet is vitt magával. A Mars 3 volt az első szonda, amelynek leszálló egysége sikeresen landolt a bolygó felszínén, bár röviddel landolása után meghibásodott. A bolygó körül

keringő szondák, mintegy 1500 km-re közelítették meg a felszínt. Számos felvétel készítették a Mars felszínéről, mérték a légkör fizikai tulajdonságait és kémiai összetételét (a Mariner-9 és a Mars-2 mintegy másfél évig). A Mariner-9 nagy felbontású (1-3 km) felvételein vulkanikus hegységek, megszilárdult lávafolyások, törésvonalak és nem utolsósorban kiszáradt folyómedrek váltak láthatóvá. Az utóbbiak demonstrálták, hogy valamikor víz folyt a felszínen. Ismét felmerült, hogy ha valamikor víz folyt a Marson, akkor életformák kialakulása is lehetséges lehetett.

Az 1973-ban indított szovjet Mars-6 és az 1975-ben indított Viking-1 és Viking-2 a felszínen sikeresen landoló, kémiai vizsgálatokra is alkalmas műszerekkel felszerelt űrszondákkal ismételt intenzívvé vált a marsi élet nyomai utáni kutatás. A két Viking szonda gázkromatográf-tömegspektrométerrel (GCMS) volt felszerelve, melyek a felszíni porrétegből vett mintákban mikroorganizmusok lebomlásából származó szerves molekulák után nyomoztak. Az adatok azonban nem voltak meggyőzőek. A műszerek két klórvegyületen, a klórmetánon és a diklórmetánon kívül más szerves vegyületet nem tudtak kimutatni. Ezeket azonban a kutatók földi szennyezésnek gondolták s ezért aztán levonták a következtetést, hogy a marsi homok nem tartalmaz szerves molekulákat és a Marson nincsenek nyomai az életnek.

Ezt követően, hosszú ideig nem született újabb eredmény. Egészen addig, amíg D.S. MacKay és munkatársai a Science magazinban 1996-ban megjelent közleményükben be nem számoltak arról, hogy az ALH84001 megjelölésű Antarktiszon talált Marsról származó olvadt kőzetből kristályosodott, mintegy 4 milliárd éves meteoritban, policiklusos aromás szénhidrogéneket (PAH), továbbá magnetitet és vasszulfidot beágyazó karbonát globulákat találtak. „A karbonát globulák textúrája és mérete hasonló volt a földi baktériumok mikrofossziliáihoz. A PAH-ok, a karbonát-gömbök és ezekhez kapcsolódó másodlagos ásványi fázisok és



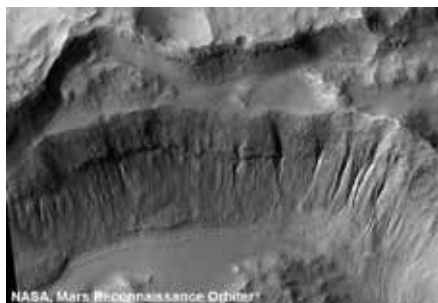


D. McKay NASA
Az ALH84001 kőzet metszetének elektromikroszkópos képe

textúrák lehetnek egy múltbeli marsi bióta (életközösség) fosszilis maradványa is” jegyezték meg közleményükben a kutatók.

(A Kémiai Panoráma előző számában megjelent „Kőbe zárt idő” című írás ismertette a meteorit kormeghatározását és az eredetét alátámasztó körülményeket)

Az eredmény felkeltette a tudományos közösség érdeklődését, azonban sok kutató kétségbe vonta, hogy az adatok korábbi marsi élet létezésére utalnak. A következő néhány évben azonban számos földi egyszerű élőszervezetről, mikrobáról, kiderült, hogy képesek extrém életkörülmények között is életfunkciókra (extremofilek, Kémiai Panoráma No.17). Életképesek szedimentációs kőzetekben több kilométer mélységben, vulkanikus forrásokban, az óceánok mélyén, magas hőmérsékleten és nagy nyomáson, továbbá savas vagy lúgos közegekben is. Nincs szükségük oxigénre, napfényre. Energiájukat hidrogénből, kénből, hidrogén-szulfidból, vagy vasszulfidból nyerik. Ezen élőlények elődei bírhatták a klímaváltozásokat, aszteroida becsapódásokat és az intenzív ultrabolya sugárzást is. Miért ne létezhetnének ilyenek a Marson



NASA, Mars Reconnaissance Orbiter
A Mariner kráter falának nagyfelbontású képe

is? Így aztán 1996-ban ismételten megindultak Mars felé az élet nyomai után kutató űrszondák.

A víz korábbi létezését támasztotta alá a 2005-ben indított és Mars körüli pályára állított Mars Reconnaissance Orbiter is, amely elliptikus pályáján 426 km-re megközelítve a Mars felszínét igen nagyfelbontású képeket készített a Mars felszínéről. A képek alapján vízfolyások nyomai, tenger és tómederszerű képződmények, vízben formálódott ásványok voltak azonosíthatóak.

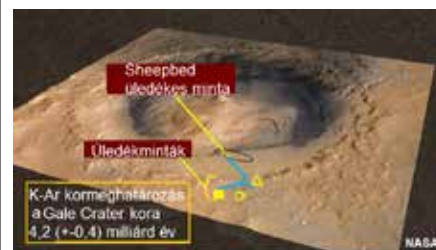
A NASA Phoenix szondája 2008-ban perklorát vegyületeket talált a marsi talajmintákban. Ekkor a kutatók úgy gondolták, hogy a szondában, az analízishez melegített mintákban, a szerves anyagokat a klórozott vegyületek összeroncsolhatják és emiatt a Viking szondák 1976-ban nem találtak szerves molekulákat a mintákban. 2011-ben ezt a feltételezést a földi laboratóriumi kísérletek is megerősítették, amelyek során perklorátokkal szennyezett homokmintákat melegítve, azokból klórmetán és diklórmetán szabadult fel. Fontos eredménye volt a szondának kristályvizes ásványok kimutatása a marsi homokban. Szerves molekulák nyomaira a szonda nem talált. Megváltozott azonban a helyzet a Curiosity 2013-2017 között végzett méréseinek ismeretében. A Curiosity két teljes marsi évben (majdnem 4 földi év) végzett mérései a Gale kráterben újabb meglepetéssel szolgáltak.

A CURIOSITY MARS SZONDA

A Curiosity a 2012-ben történt landolása óta a bolygó felszínén vándorolva kőzetekből fűrt mintákat analizálva kutat a földi élő szervezetek szerves molekulák után. A szonda már 2015-ben is detektál szerves molekulákat, de felmerült a gyanú, hogy ezek is a szondától származó szennyezések is lehetnek. (Science, 27 March 2015, p. 1402). Az elmúlt két évben azonban a Gale kráter ősi tómedréről nyert két mintából komplex szerves makromolekulákra sikerült rábukkanni, melyek hasonlóak a földi kerogénhez, a földi olaj fosszilizált építőeleméhez.



NASA
Curiosity rover



NASA
Gale kráter

A szerves molekulák néhány 10 ppm koncentrációja százszorosa volt a korábbi mintákban előforduló szerves molekulák koncentrációjának. Egyértelműen sikerült kimutatni a metán szintjének periodikus szezonális változását is a bolygó légkörében. Az eredményeket a NASA kutatói ez év június 8-án tették közzé három közleményükben a Science magazinban. Bár a kutatók nem állítják, hogy az új adatok az élet nyomai, megjegyezték, hogy más geológiai folyamatok eredményei is lehetnek, de mindenesetre létük bizonyítja, hogy szerves molekulák milliárd évek alatt is képesek bomlás nélkül fennmaradni, a marsi zord felszíni körülmények között is.

Mars-év=687 földi nap, Mars-nap=24 óra 37 perc, Sol= a landolástól eltelt marsi napok száma

A SZONDA MŰSZEREI

A 900 kg tömegű Curiosity energiaforrással (radioaktív plutónium-dioxid bomlásán alapuló termoelektromos generátor), kommunikációs egységgel, a szonda mozgását lehetővé tevő motorral, fényképezésre és filmezésre alkalmas kamerákkal, továbbá számítógép mellett, számos a fizikai és kémiai körülmények mérésére alkalmas műszerrel is fel van szerelve. Ilyenek a radioaktív sugárzást, hőmérsék-



A SAM automata kémiai laboratórium

letet, a légköri nyomást, szélességet mérő műszerek, továbbá mintavevő fűrógép, a homok és por ásványi összetételének mérésére alkalmas röntgen spektrométer, röntgen fluoreszcencia analizátor, lézerspektrométer és az élettevékenységhez kapcsolható szerves molekulák analizésére alkalmas automata kémiai laboratórium, becenevén SAM (Sample Analysis

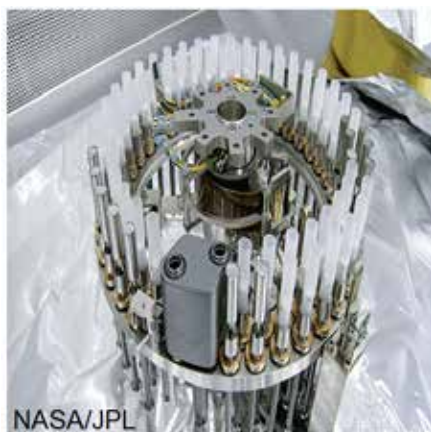
at Mars). A kémiai laboratórium, a minták könnyű elemei: hidrogén, szén, nitrogén és kén mennyiségének és izotópjaiknak a mérésére is alkalmas.

A 40 kg tömegű mikrohullámú sütő méretű SAM a szerves molekulák ppb pontosságú analizéséhez mintakezelő berendezést, max 1000°C-on pirolízist végző két kályhát, gázkromatográfot, tömegspektrométert, és lézerspektrométert használ. A mintakezelő 74 kis, kvarc fóliával lezárt kapszulában tárolja a mintákat. Ezek közül 59 kapszula melegíthető a minták gázkomponenseinek felszabadítására, 9 tartalmaz a kalibrációhoz szükséges vegyületeket (7 kapszulában [N-terc-butil-dimetil-szilil]-N-metil-trifluor-acetamid, azaz MTBSTFA és 2-ben tetrametil-ammonium-hidroxid, TMAH) és 9 oldószereket a pirolízis nélküli nedves kémiai analizisekhez.

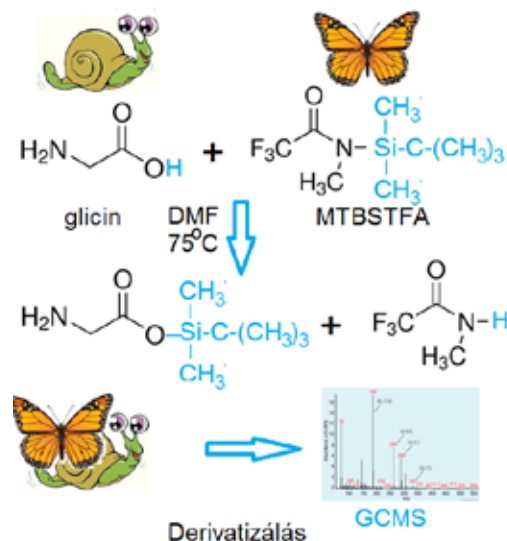
A gázkromatográf a mintákból pirolízissel felszabaduló gázkomponenseket szétválasztja, a tömegspektrométer tömegeik alapján azonosítja az elemeket, vegyülete-

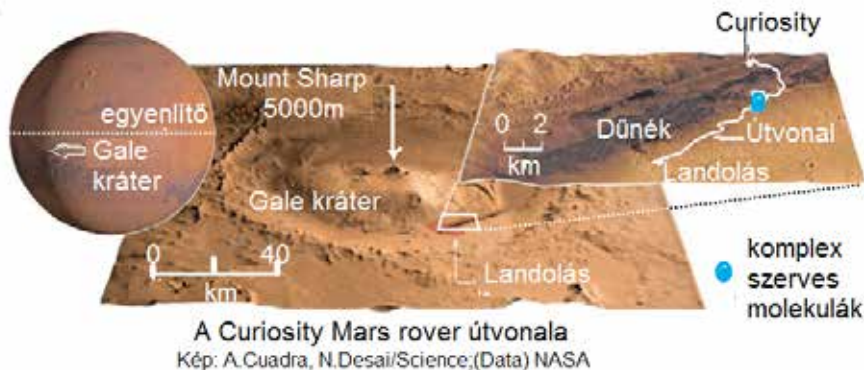
ket és ezek fragmenseit, a lézerspektrométer a légköri hidrogén- és oxigénizotópok mennyiségét méri, pl. metánban, vízgőzben és széndioxidban.

Mivel a Curiosity egyik fő célkitűzése az élettevékenységhez kapcsolódó szerves molekulák felkutatása, igen fontos szerepe van a pirolízis nélküli nedves kémiai analizis lehetőségének (7 mintatartó). Az asztrobiológiai fontosságú, nem illékony aminosavak és karbonsavak közvetlen kimutatására a SAM gázkromatográf-tömegspektrométere (GCMS) nem alkalmas. Ezért az analizis előtt a pormintákhoz kémiai reagenst adva a biológiai molekulákon származékképzési reakciót, úgynevezett derivatizálást kell végrehajtani, vagyis olyan származékot kell létrehozni, mely illékony, és ezzel elválaszthatóvá válik. Ilyen származékképzésre szolgálnak a mintatartó 9 kapszulájában elhelyezett kémiai reagensek. A kapszulát kilyukasztva a rover robotizált karja, a mintegy 150 mg pormintát a folyékony reagenst tartalmazó 9 kapszula egyikébe leejti, majd a kapszulát enyhén melegítve lejátszódik a származékképzési reakció. Például ha a mintában glicin van, a mintát a kapszulában lévő MTBSTFA reagenssel elegyítve, a nem illékony glicin labilis hidrogénje szililcsoportra cserélődik, és GCMS analizisre alkalmas illékony aminosav fog keletkezni.



NASA/JPL
A Curiosity mintatartója



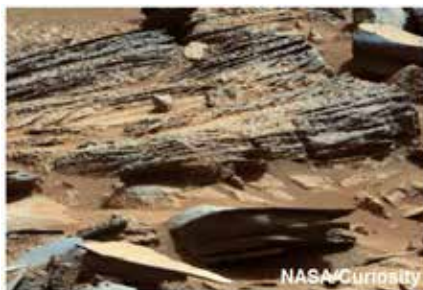


SZERVES MOLEKULÁK A GALE KRÁTER TALAJÁBAN.

A Curiosity a Gale kráter sík területén landolt 2012 augusztusában azzal a célkitűzéssel, hogy a kráterben vándorolva és furásokat végezve tudományos műszereivel elemezze a kőzetek ásványi összetételét és keresse az élet nyomait, szerves molekulák után kutasson. A bolygó egyenlítőjének közelében elterülő mintegy 150 km átmérőjű Gale krátert a naprendszer korai időszakában, a korai intenzív meteorombombázás idején becsapódó nagyméretű meteor alakította ki.

A kráter központi csúcsa ~5 km magas. A kráterben található szedimentációs lerakódásokban, agyagpalában gazdag öböl-szerű képződmény, a bolygó történetének korai időszakában valószínűleg vízzel teli tómeder lehetett. A szedimentációval képződött agyagpala alkalmas szerves molekulák megőrzésére megvédve azokat az ultrabolya sugárzástól és a marsi talaj oxidatív vegyületeitől.

Mielőtt a Curiosity elérte a Gale kráter alapjáról 5000 m magasra kiemelkedő Aeolis Mons hegységet sok időt töltött el a kráter alján elterülő több mint 3 milliárd



Szedimentációs lerakódások a Gale kráterben

éves tófenék réteges agyagpalás kőzetei között mozogva. A szonda több alkalommal 5 cm mély furatokból vett talajmintákat analizált műszereivel. Az üledékes eredetű kőzetek olyan ásványokat tartalmaznak, amelyek a Földön édesvízi tavakban is előfordulnak. Még 2013-ban a második fúrása mintáiból meghatározta a kőzetek ásványi összetételét és a korát is. A kőzet korára 3,86-4,56 milliárd év adódott és 60-100 millió évig érhet a kozmikus sugárzás a felszínen. Ez utóbbi adat a kutatók szerint azt jelzi, hogy aktív geológiai folyamatok játszódtak le ezt megelőzően a Mars felszínén, melyek eltávolították a kőzetet fedő védőréteget.



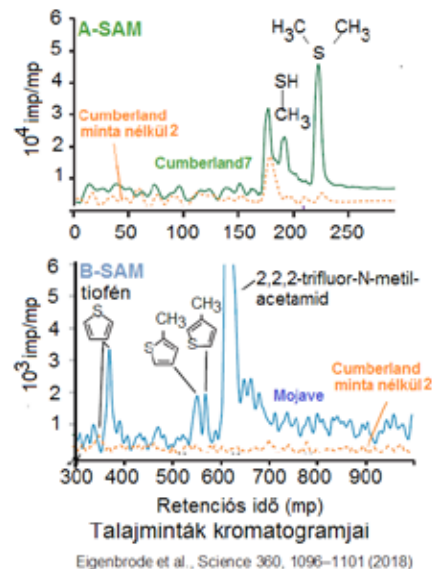
Cumberland fúróluk

A Curiosity, a Gale kráter Cumberland becenévvvel elnevezett kőzetének kormeghatározásához 40K-40Ar izotópos módszerrel használt megmérve a felszínt érő kozmikus sugárzástól származó három nemesgáz-izotóp ^3He , ^{21}Ne , és ^{36}Ar koncentrációját. Ebből meghatározta, hogy mennyi ideig volt kitéve a kőzet a felületen kozmikus sugárzásnak. A Gale kráter kőzeteinek ásványi összetétele, nagyon hasonlóan adódott a korábbi Spirit és Opportunity szondák más marsi terüle-

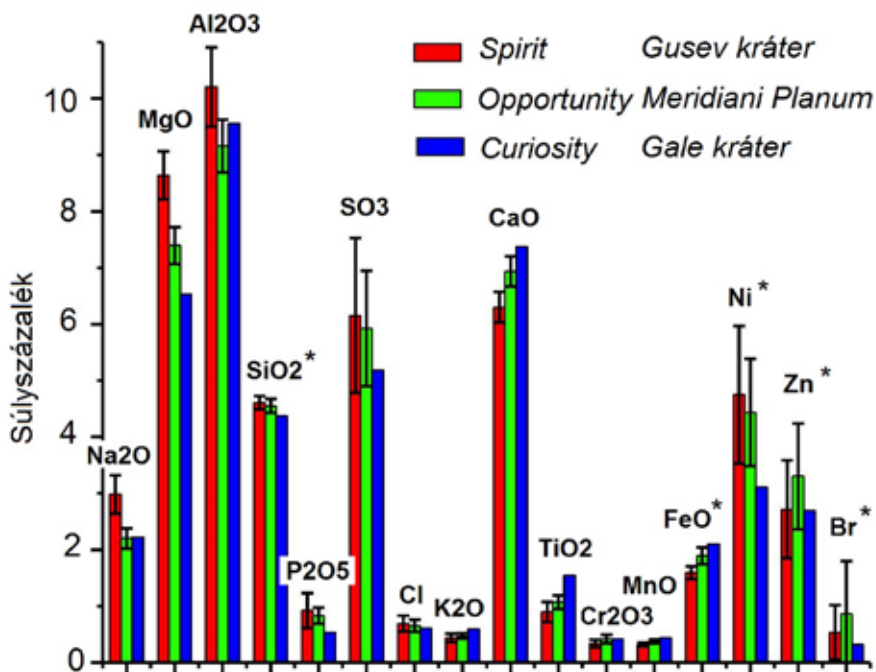
tekről származó mintáinak összetételéhez.

A kémiai analízishez a mintákat 600-800°C-ra felmelegítette – ezen a hőfokon a szennyezések elbomlanak – majd a talajmintából felszabaduló gázokat és gőzöket tömegspektrométerében analizálta. A műszer nagyszámú rövid szénláncú alifás és aromás vegyületet detektált, amelyek valószínűleg nem párolgó hosszabb szénláncú szerves molekuláknak a pirolízis során képződő fragmentumai. A vegyületek ként is tartalmaztak, amely a kutatók szerint hozzájárulhatott hosszú idejű fennmaradásukhoz. A szerves eredetű szén 10 ppm koncentrációja közel áll a marsi meteorokban megfigyelt mennyiséghez, viszont körülbelül százszorosa, a korábban a bolygó felszínén detektált értékeknek. Az azonosított molekulák közé tartoznak a tiofenek, benzol, toluol és kis szénláncú molekulák, például propán vagy butén. Direkt módon csak néhány gyűrűs kéntartalmú vegyületet, tiofent és tiofen-származékot sikerült kimutatni.

A minták hasonló tömegspektrumokat adtak, mint a földi kerogén, amit a fosszilis olajpala egyik építőelemének pirolízisével előállítottak elő. A kutatók feltételezik, hogy a kéntartalmú kerogén vegyületek okozták a szerves molekulák megmaradását a zord marsi körülmények között. A Földön képződött kerogén geológiai tevé-



Talajminták kromatogramjai
Eigenbrode et al., Science 360, 1096-1101 (2018)



Különböző helyekről származó marsi talaj összetétele

* SiO₂ és FeO 10-el osztva, Ni, Zn, Br 100-al szorozva

NASA/JPL-Caltech/University of Guelph

kenység eredménye, lerakódott növények, algák összenyomódásának következményei. A marsi kerogén létezéséből azonban nem lehet egyértelműen a korábbi élet nyomaira következtetni. Szénben gazdag kerogén típusú vegyületek folyamatosan hullnak meteoritokon a Mars felszínére. Ilyen vegyületeket a Mars történetének korai időszakában vulkánok is formálhattak széndioxidból. A kutatók azonban

valószínűnek tartják, hogy a szerves molekulák geológiai eredetűek, a kőzetek szedimentációs jellege miatt.

A kerogén az ősi tavak és óceánok fenékén lerakódott növényi eredetű szerves anyag, nyomás alatt történő átalakulásának első fázisában alakul ki. Nitrogént és ként tartalmazó parafinok viaszos keveréke. Az olajpala fő összetevője. Átmenetet képez a szerves anyagok és szénhidrogé-

nek között. Anyagában szerves maradványok is fellelhetők, de szerves oldószerben már nem oldódik. A kerogén lebontását a Földön baktériumok végzik, miközben metán szabadul fel és a légkörbe távozik. Melegítés és nyomás hatására a kerogénból olaj és petróleum képződik.

Az ábrán a Cumberland megjelölés minta nélkül meghatározott tömegspektrum. A nagyobb retenciók időknél megjelenő 2,2,2-trifluor-n-metil-acetamid vegyület, két nedves-kémiai kapszula lezáró fóliájának meghibásodása miatt MTBSTFA reagens elbomlásából származó szennyezés. További eredmények várhatóak majd a pirolízis nélküli nedves kémiai mérésektől. Az első sikeres nedves kémiai derivatizációs kísérletet 2017 december 19-én végezték el a NASA kutatói a Gale kráter réteges kőzetéből vett mintán. A kísérleti adatok feldolgozása és földi laboratóriumi modellezése jelenleg is folyik. A következő években a NASA kutatói további mintavételeket és nedves kémiai kísérleteket terveznek végezni.

A METÁN SZEZONÁLIS VÁLTOZÁSA A TALAJ KÖZELÉBEN

A Mars légkörének összetétele jelentősen eltér a földi légkörtől. Összetevői: 96 % CO₂, 1,9% argon, 1,9% nitrogén, 0,15% oxigén. Az átlagos légköri nyomás a felszínen 0,64 kPa, jóval kisebb, mint a Földön (101,3 kPa). A metán csak nyomokban van jelen, átlagos éves koncentrációja a bolygó légkörében 0,4 ppb.

A koncentráció ppb egysége (part per billion) azt adja meg, hogy a térfogatrészben egymilliárd molekulából hány darab az adott molekula. 1 ppm = 1000 ppb

Fontos kérdés hogyan kerül a metán a bolygó légkörébe? A metán jelenléte nem várható a Mars oxidáló légkörében, hiszen fotokémiai élettartama ezen a bolygón legfeljebb néhány száz évig terjedhet. A Marson jóval nagyobb a Nap ultraibolya sugárzásának intenzitása, mint a Földön a ritka légkör miatt és a metán lebomlik az

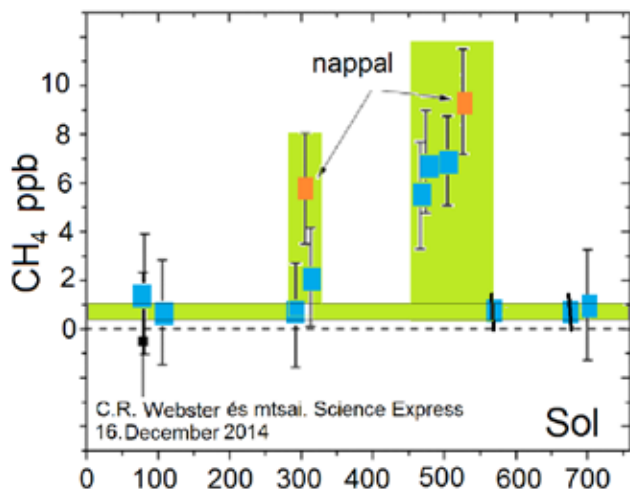
vegyület	Mojave	+ -	Confidence Hills	+ -	Confidence Hills minta nélkül	+ -
tiofének	2,2	0,93	2,02	0,84	0,49	0,18
aromás	6,99	1,99	8,03	2,11	3,04	0,86
alifás	38,4	5,63	20,8	2,79	5,35	0,83
C1, C2 kénvegyület	43,8	11,6	29,3	7,61	1,49	0,42
Total szerves szén	91,39	13,1	60,2	8,42	10,4	1,28

Szerves szén előfordulása nmol egységben

Eigenbrode et al., Science 360, 1096–1101 (2018)

C1 C2 szénvegyület	tiofének	aromás	alifás
metantiol	tiofén	benzol	C1-C5
dimetil-szulfid	metil-tiofén	toluol	
karbonil-szulfid		benzoészav	
szén-diszulfid			

LABORATÓRIUM A MARSON



A Curiosity mérései különböző helyszíneken, a landolását követő első 700 marsi napon

ultraibolya sugárzás hatására. Tehát valószínűleg pótlódnia kell az elbomló mennyiségnek.

A földi légkör metán tartalmának 90 százalékát élőszervezetek hozták létre, illetve lebomlását pótolják ma is. A metánnak fontos szerepe volt széndioxid mellett, a földi életnek kedvező üvegházhatás kialakulásában. A széndioxidot vulkáni tevékenység, a metánt ősi élőszervezetek, mikrobák termelték, a hidrogént

és széndioxidot, metánná és vízzé alakítva. A metán ma is biológiai folyamatok útján, elsősorban növényi és állati anyagok bomlásával kerül be a földi légkörbe. Ebben a folyamatban fontos szerepet játszanak az óceánok mélyén lerakódott növényi és állati maradványok és a talajban található mikroorganizmusok is.

A metán koncentrációja a földi légkörben az ipari forradalmat megelőzően mintegy nyolcszázézer évig 700-

750 ppb volt, majd ezt követően folyamatosan növekedve hozzájárul a globális felmelegedéshez és napjainkban elérte a 1770 ppb koncentrációt. Bár a metán a Föld légkörében még így is csak nyomokban van jelen, jelenléte a marsi légkörben felszíni biológiai tevékenységre is utalhat, a földi légkör metán forrásának analógiája miatt. Emiatt már a kezdettől fogva a Mars szondák különös figyelmet szentelnek a marsi légkörben a metántartalom

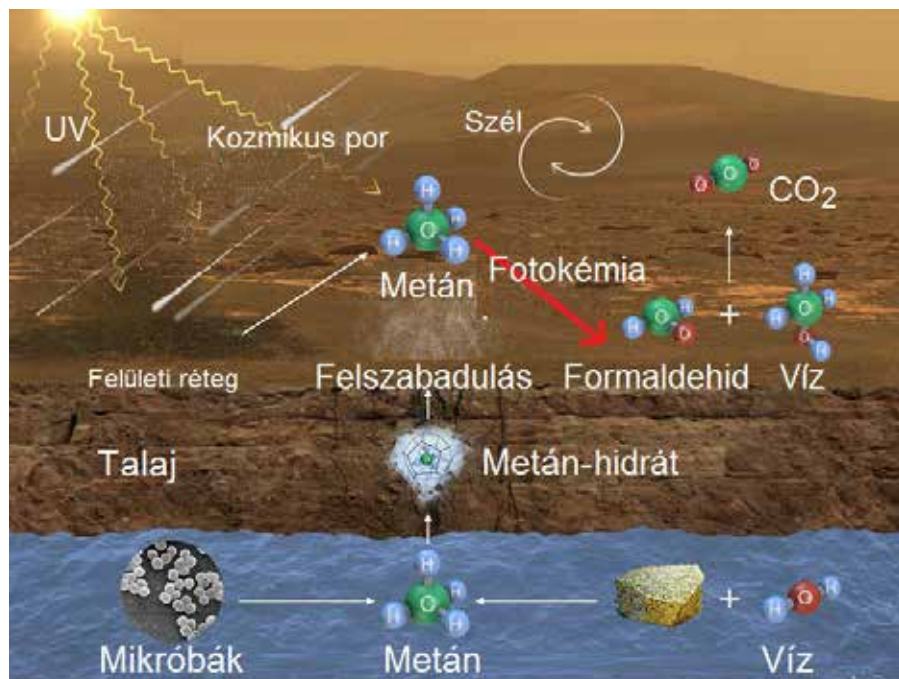
mérésének, illetve forrása kutatásának.

A metán jelenlétét a Marson három különböző kutatócsoport észlelte 2004-ben. Két csoport földi távcsövekre szerelt infravörös tartományban működő nagyfelbontású spektroszkópot használt méréseihez, a harmadik a NASA Mars Express szondája Fourier spektroszkópjának mérési adataira támaszkodott. A mérések 10-50 ppb közötti metán koncentrációt adtak. Ezt követően több földi távcsöves műszerrel ettől eltérő értékeket kaptak. Meglepetésre, a Curiosity landolását követően 2012 októbere és 2013 júniusa között hatszor mérte a metán koncentrációját, de nem mért metán aktivitást a bolygó felszínén. Azonban néhány hónappal később, mozgása során több helyen is, rövididejű metán-kitöréseket észlelt, bár jóval kisebb koncentrációban, mint azt a korábbi adatok jelezték (Science, 27 March 2015, p. 1402).

A megfigyelés érdekessége az volt, hogy az átlagos ~ 1ppb metán-szinthez képest két alkalommal is tízszeres rövid kiugró értékeket mért a Curiosity lézerspektrométere, de ezek rövid idő múlva megszűntek. A NASA kutatói, a jelenséget úgy kommentálták, hogy kell lennie valamilyen helyi metánforrásnak, amelyből néha kitörések történnek. Ezek lehetnek biológiai és nem-biológiai eredetűek is. Például keletkezhet metán, a víz és a kőzetek kölcsönhatásából is. Az új ismeretek, új kérdéseket vetettek fel.

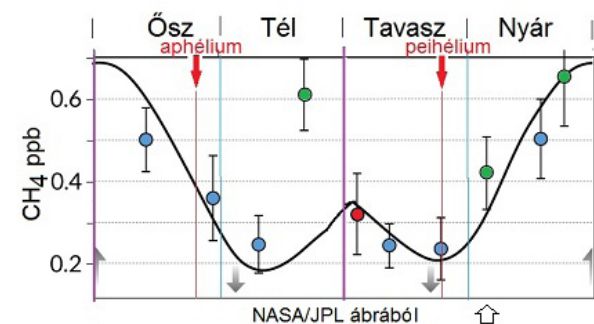
A Curiosity két további teljes marsi évben (majdnem 4 földi év) végzett mérései a Gale kráterben, a metánnal kapcsolatban is további meglepetéssel szolgáltak.

A NASA kutatói ez év június 7.-én tartott sajtókonferencián, majd a Science magazin június 8. számában megjelent második közleményükben beszámoltak arról, hogy pontos méréseik alapján a metán éves átlagos koncentrációja a talaj közelében csupán 0,41 ppb. Azonban a metán szintje periodikusan növekszik, majd csökken az évszakok változását követve. Télen 0,24 ppb és nyáron 0,65 ppb a koncentrációja. A rover néhány, látószólag véletlenszerűen megjelenő, nagy

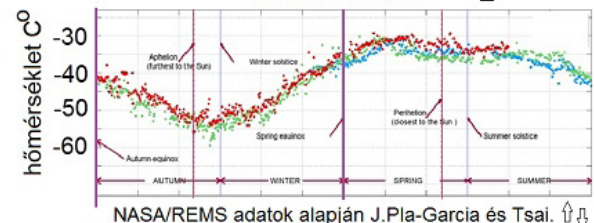


Lehetséges metán források a kutatók szerint

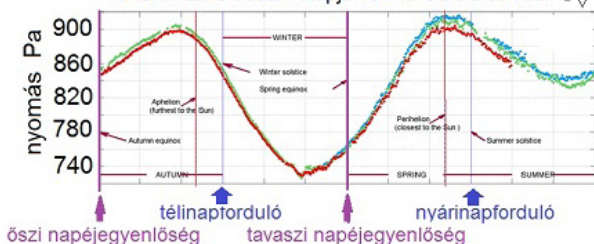
NASA/JPL-Caltech/SAM-GSFC/Univ. of Michigan



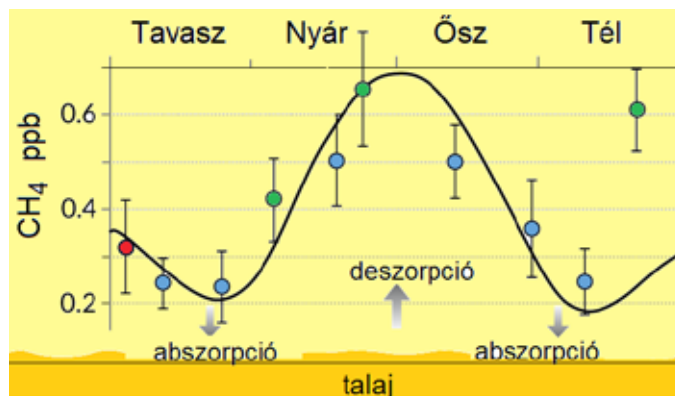
NASA/JPL ábrából



NASA/REMS adatok alapján J.Pla-Garcia és Tsai.



A metán, talajmenti hőmérséklet és a nyomás éves változása a Gale kráterben a Curiosity mérései alapján



● Mars év 1., ● Mars év 2., ● Mars év 3.

A metán szintjének változása a Gale talajközelen a Gale kráterben egymást követő két marsi évben
Lisa Grossman, Science News 2018 Jul.7 NASA/JPL-Caltech

Mars Mission	Agency	Year	Status
Mars Odyssey	NASA	2001	pályán
Mars Express	ESA Európa	2003	pályán
Opportunity	NASA	2003	vándorol
Mars Reconnaissance Orbiter	NASA	2005	pályán
Curiosity	NASA	2011	vándorol
Mars Orbiter Mission	ISRO India	2013	pályán
Maven	NASA	2013	pályán
ExoMars Trace Gas Orbiter	NASA	2016	pályán
InSight	NASA	2018	úton van

Jelenleg is működő adatgyűjtő Mars-szondák

metáncúcsokat (7 ppb), ebben az időszakban is észlelt.

A kutatók azt feltételezik, hogy a gáz a földfelszín alatti rezervoárból időről-ideőre felszabadul, majd ismét elnyelődik. A metán forrása azonban ma még nem ismert. A metán szezonális változása és a szonda által, három egymást követő évben naponta mért légköri hőmérséklet és nyomás között, nehezen fedezhető fel egyértelmű korreláció.

Bár a három milliárd éves üledékes kőzetek felszínén, sem szerves molekulák jelenléte, sem a metán szintjének szezonális változatossága, nem bizonyítja korábbi élet nyomát, vagy jelenlegi felszín alatti biológiai tevékenységet, hiszen ezek geológiai folyamatok eredményei is lehetnek, de ki sem zárható kapcsolatuk ezekkel. Például a metán lokális szezonális változását okozhatja mikrobák szezonális élettevékenysége is. Mindenesetre, mint azt közleményünkben a NASA Goddard Space Flight Center kutatói

megjegyezték, „a feltárt kémiai jelenségek a bolygó korábbi történetének kémiai nyomai”.

A marsi élet nyomainak kutatása a legfrissebb eredmények ismeretében még ma sem zárult le. A több mint évszázados kérdésre, hogy van-e nyoma a bolygón élettevékenységnek, vagy volt-e korábban élettevékenység, még mindig nincs válasz. Az új eredmények azonban biztatást adnak a kutatás folytatására. A Curiosity tovább fog mozogni a Gale kráterben és ezen kívül még 8 másik szonda is végez további megfigyeléseket a Mars atmoszférájában vagy a felszínén.

További eredmények várhatóak a következő évtizedben tervezett szondáktól is. Különösen, ha ezek az automaták képesek lesznek visszajuttatni mintáikat a Földre. Hasonlóan, mint ez korábban már megtörtént üstökös esetében is. Az marsi élet nyomainak kutatása sokkal eredményesebb és megbízhatóbb lesz, ha a kutatók a mintákat földi laboratóriumokban vizsgál-

ják. Emiatt a NASA, és az Európai Űrügynökség is együttműködve az Orosz Űrügynökséggel 2020-2022 között olyan rover-szondák fellövését tervezi, melyek mintáit azok majd újabb landolással visszajuttatják a Földre.

Pálinkás Gábor

* IRODALOM

- KA. E. Rubin, Princeton University Press, 2002
- K. A. Farley és mtsai, Science, Vol. 343, 24 JAN. 2014
- C.R. Webster és mtsai., Science Express, 16 Dec. 2014
- Lisa Grossman, Science News, June 7, 2018
- C. R. Webster és mtsai, Science Vol. 360, 8 JUN. 2018
- J. L. Eigenbrode és mtsai, Science, Vol. 360, 8 JUN 2018
- P.A. Voosen, Science, Vol. 360, 8 JUN 2018
- <https://mars.jpl.nasa.gov/msl/>
- <https://mars.nasa.gov/msl/mission/instruments/>

SZÁZ ÉVE született

Gertrude Belle Elion

Egy évszázaddal ezelőtt született az a kutatónő, akinek a vírusok elleni küzdelemben és az onkológiában is sokat köszönhet a tudomány, munkásságát Nobel-díjjal ismerték el, bár hivatalosan sosem szerzett doktorátust.

Gertrude Belle Elion 1918. január 23-án született New Yorkban, egy kelet-európai zsidó bevándorló családban. Szülei, a litvániai eredetű Robert Elion és az oroszországi tudós családból származó Bertha Cohen 1914-ben érkeztek az Egyesült Államokba. Noha

Gimnáziumba járt és 1933-ban – tizenöt éves korában – érettségizett. Versenyvizsga rendszerű felvétellel bejutott a New York-i Hunter College-ba – amely akkor egy szabadelvű női főiskola volt – és a vegyészetet választotta fő szaknak. 1937-ben diplomázott summa cum laude eredménnyel.

„
A hatvanas évek vége felé Elion olyan vegyületekkel kezdett foglalkozni, amelyek közel álltak egyik korai rákellenes gyógyszeréhez.

”

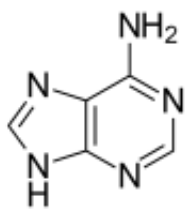
Robert Elion sikeres fogorvos volt, a gazdasági válság véget vetett a család jómódjának. Amikor Gertrude tizenöt éves volt, meghalt a nagyapja; ennek hatására határozta el, hogy orvos lesz, és így segít az embereken. Elhatározását megerősítette, hogy a vőlegénye baktériumfertőzés következtében hunyt el. Elion a Walton

A gazdasági válság idején nő létére nehéz volt munkát találnia az orvosi kutatásban. Elion jó néhány állást kipróbált, volt laboratóriumi asszisztens, gimnáziumi fizika-kémia szakos tanár, és mindközben készült a szakvizsgára, amelyet 1941-ben tett le a New York-i Egyetemen. A második világháború alatt Elion élelmszer-elemzőként dolgozott: ő ellenőrizte többek között a majonéz színét. Rövid ideig a Johnson & Johnsonnál alkalmazták egy új, de rövid életű laboratóriumban. Pályafutása korai éveiben Elionnak meglehetősen sok hátrányos megkülönböztetésben volt része, az egyik állásba például azzal az ürüggyel nem vették fel, hogy vonzó külseje elvonná a munkától a többi dolgozó figyelmét. „A háború mindent megváltoztatott” mondta egyszer. „Akármilyen fenntartásaik voltak is a nők laboratóriumi alkalmazásával kapcsolatban, azok egyszerűen elpárologtak.” 1944-ben – apjára hallgatva – biokémikusként helyezkedett el a Wellcome Kutatólaboratóriumban, ahol meg is maradt pályafutása végéig.

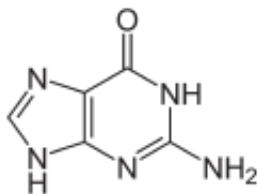


A 19 évesen diplomázó Elion

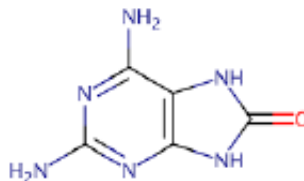
A Borroughs Wellcome brit cégnél, ahol súlyos betegségek kezelését célzó gyógyszerek kikísérletezése folyt, Elionra nagy hatást gyakorolt George Hitchings, a biokémiai osztály vezetője. Itt Elion lett Hitchings asszisztense. Hitchings átlátnálta munkatársnőjébe elkötelezettségét a racionális gyógyszerészeti kutatóprogram iránt, amely váltotta a korábbi, úgyszólván találmányra folytatott kutatásokat. A gyógyszerek széles skáláját kipróbálva kerestek új gyógyító anyagokat. Kifejlesztettek kéntartalmú erős gyógyszereket, amelyek befolyásolják a mikrobák anyagcseréjét de sejtették, hogy más anyagok is hatékonyak lehetnek. Kutatásai elvezettek a nukleinsavak tanulmányozásához, amelyeket akkor még nem DNS és RNS néven ismertek, mint a genetikai kód hordozóit, hanem olyan molekuláris szerkezetnek tekintettek, amelyeknek a növekedésben és a szapor-



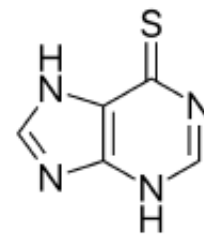
Adenin



Guanin



Diaminopurin (-adenin)



6-Mercaptopurine

dásban van szerepük. Hitchings Elion jelölte ki a purinok – a nukleinsavak két építőkövét, az adenint és guanint tartalmazó molekulák – tanulmányozására.

Noha a különböző vegyületek elkészítése és kipróbálása lassú folyamat volt, 1948-ra Elion és Hitchings találtak egy purinalapú anyagot (diaminoadenint), amelyet diaminopurinnak neveztek el. Amikor a Sloan-Kettering Intézet betegein kipróbálták, úgy találták, hogy gátolja a fehérvérúség folyamatát. A diaminopurinnak azonban sok mellékhatása volt. Évekkel később Elion szintetizálta a 6-merkaptopurint (6-MP), ami előnyösen helyettesítette a diaminopurint. A 6-MP az ötvenes években került piacra Walter Winchell rádiótudósító és újságíró segítségével, noha abban az időben a fehérvérúség drámai javulásai mindössze egy-két évig tartottak. Később azonban javítottak a terápián, a gyermekkori fehérvérúség nagymértékben kezelhető betegség lett, és a 6-MP ma is hozzátartozik a terápiához.

A 6-MP sikere után Elion és Hitchings újabb gyógyszerek kutatásába kezdtek a purinok körében. Egy vegyileg rokon anyag, a 6-tioguanin hatékonyan bizonyult a fehérvérúség egy másik változatának kezelésére. Ezek a szerek úgy működnek, hogy beavatkoznak a fehérvérsejtek szaporodásába, és mint később rájöttek, semlegesítik az immunrendszert, ami nagyon kívánatos a szervátültetéseknél. Az ötvenes évek végén kifejlesztették a 6-MP-nek egy olyan változatát, amely kikapcsolja a szervezet ellenállását a transzplantátumokkal szemben. Így került sor az első sikeres veseátültetésekre. Még ma is használják ugyanerre a célra. Elion

és Hitchings egyik gyógyszere, az allopurinol, a rák ellen hatástalannak bizonyult, viszont gyógyítja a köszvényt, és megelőzi a vesekő kialakulását.

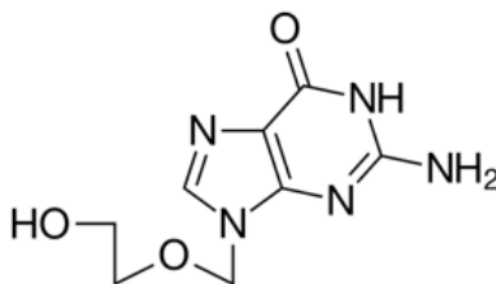
Elion és Hitchings figyelemre méltó eredményeket értek el a szerves kémiában. Amikor Hitchingst 1967-ben előléptették kutatási igazgatóvá, Elion nevezte ki a Burroughs Wellcome Kísérleti Terápiás Osztályának vezetőjévé.

Az antibakteriális anyagok széles körű fejlődést értek el a hatvanas évekre. Bár a himlőoltás a 19. század vége óta ismert, a veszettség és a gyermekbénulás kivételével a közönséges náthától a kanyaróig, az influenzáig és a fertőző májgyulladásig terjedő, ismert vírusos betegségek kezelésében nem történt nagyobb előrelépés. A vírusok egyik családja, a herpeszvírus számos betegséget okoz, a meglehetősen ártalmatlan náthakiütéstől a nemi szervek herpeszéig, amely születési rendellenességekhez vezethet. Ugyancsak a herpeszvírusok a felelősek egy viszonylag

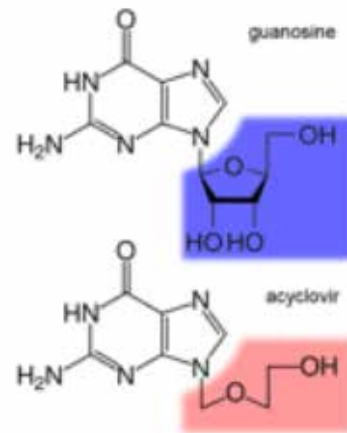
ritkafajta agyhártyagyulladásért, amely végzetes is lehet. A hatvanas évek vége felé Elion olyan vegyületekkel kezdett foglalkozni, amelyek közel álltak egyik korai rákellenes gyógyszeréhez. Az eredmény az **acyclovir** lett, ami Zovirax néven került forgalomba.

A vírusölő vegyület hatása a méregpirula stratégián alapul. Elion kimutatta, hogy az acyclovir – az aciklusos purin nukleozid általános neve – beavatkozik a herpeszvírus normális szaporodási folyamatába. A vírus, miután megszáll egy sejtet, egy enzimet állít elő, amelyet sokszorozódásra használ. Ha az acyclovirrel próbál nukleotidot – a DNS egyik építőkövét – előállítani, ez az egész művelet szempontjából végzetesnek bizonyul. A Burroughs Wellcome tulajdonosi érdekek miatt titokban tartotta a gyógyszert a klinikai kísérletek kezdetéig, és csak 1978-ban jelentette be a szert nagy hírveréssel, amelyet azonban igazolt a vegyület hatékonysága. Elion az acyclovir leírásában a

Acyclovir (nincs cukorgyűrű)



A guanozin és acyclovir összehasonlítása



1988 Nobel Prize for Chemistry
"for their discoveries of important principles for drug treatment"



Sir James W. Black
London University



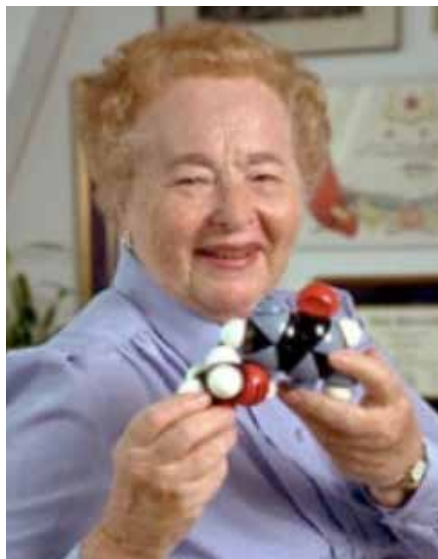
Dr. Gertrude B. Elion
Wellcome Research
Laboratories



Dr. George H. Hitchings
Wellcome Research
Laboratories

Borroughs Wellcome kutatócsoportja érdemének tulajdonítja a felfedezést, amelyben ő csak a „zárókövet” tette a helyére.

Az acyclovir további előrelépést jelentett abban a gyógyszeres stratégiában, amely a kórokozó anyagszeréjét támadja. „Végre megmutattuk, hogy a vírusok elleni gyógyszerek szelektívek lehetnek” – írta később Elion – „és ki lehet használni a vírusok és a sejtek enzimeinek különbségét.” Elion kutatási stratégiájának segítségével ki tudták fejleszteni az AZT-t (Zidovudin), az első hatékony gyógyszert, amelyet az AIDS-t



okozó emberi immunhiányos betegség vírusa ellen használnak.

Black a propranolol és cimetidine, Elion és Hitchings a zovirax és zidovudin gyógyszerek fejlesztésében szerzett világhírt.

1988-ban Gertrude Belle Elion megosztott Nobel-díjat kapott George Hitching-sel és James Black-kel. 1983-ban visszavonult a munkától. Tanított a Duke Egyetemen és más főiskolákon. 1990-ben beválasztották a Tudományos Akadémia tagjai közé, és 1991-ben megkapta a Nemzeti Tudományos Érdemérmét. Nem ment férjhez, miután a vőlegénye a harmincas években meghalt, de szorosán kötődött a családjához. Tizenegy rokona kísérte el, amikor Stockholmban átvette a Nobel-díjat. Ritkaságnak számít a kitüntetettek között, mert hivatalosan nincs doktorátusa (Ph.D.), noha 1969 óta nem kevesebb, mint 20(!) tiszteletbeli doktorátust mondhat magáénak.

Robert A. Ingram a Glaxo Wellcome vezérigazgatója írta Elionról (The Oncologist): „A kitüntetéseket és elismeréseket mindig örömmel vette át, de a legnagyobb elismerés számára az volt, ha egy anya lépett elé, és azt mondta: a gyógyszerre megmentette a gyermekem életét.” És ez volt az igazság, mert Elion is így számolt be Hargittai Balázs –Hargittai Magdolna és Hargittai István könyvében:

„A legnagyobb jutalom, hogy betegeket tudok gyógyítani.”

Gertrude Belle Elion 1999. február 21.-én hunyt el az észak-karolinai Chapel Hillben.

MÉNES ANDRÁS
EGIS Gyógyszergyár



AJÁNLOTT IRODALOM:

- Kristine Larsen (2016):
„Gertrude Elion 1918-1999” Jewish Women’s Archive Encyclopedia.
- Elga R. Wasserman (2000):
The door in the dream: conversations with eminent women in science. Joseph Henry Press.
- National Inventors Hall of Fame (2012):
Invent Now: Hall of Fame: Gertrude Belle Elion.
- National Science Foundation (2012):
The President’s National Medal of Science: Recipient Details: GERTRUDE B. ELION.
- Institute of Medicine (2014):
Directory: IOM Member – Gertrude B. Elion M.S.
- National Academy of Science (2014):
Gertrude B. Elion.
- Sharon Bertsch McGrayne (1998):
Gertrude Elion. Nobel Prize Women in Science. Carol Publishing Group, pp. 280-303.
- Vivien Marx (2005):
6- Mercaptopurine. Chemical & Engineering News
- Tiffany K. Wayne (2005):
American Women of Science Since 1900. Lawrence K. Altman, New York Times. February 23, 1999.
- Gertrude Elion, Drug Developer, Dies at 81. Magyar Nagylexikon (1998) Magyar Nagylexikon Kiadó, Bp.
- Britannica Hungarica (1996) Magyar Világ Kiadó, Bp.
- John Simmons (1996):
The Scientific 100. Carol Publishing Group
- Hargittai István (2012):
Ambíció és kíváncsiság, avagy mi hajtja a tudományos felfedezőket. Akadémiai Kiadó
- Hargittai Balázs-Hargittai Magdolna-Hargittai István (2014):
Különleges elmék: Találkozás 111 híres tudóssal. Corvina
- Hargittai Magdolna (2015):
Nők a tudományban határok nélkül. Akadémiai Kiadó

Gluténérzékenység

A gluténérzékenység betegség kialakulását az arra genetikailag hajlamos egyénekben az emésztés során emésztetlenül maradt glutén-peptidek (legalább 9 aminosav hosszúságúak) váltják ki, amelyek nem bomlanak le a vékonybél felső szakaszában és T-sejt választ kiváltó immunogén peptidekké válnak. A vékonybélben nyálkahártya károsodást okozó kóros immunreakciókat indítanak el. A cöliákias betegség kiváltásában kizárólag a búza, rozs, árpa, zab, és azok keresztezett változatainak pl. a tritikálé, (a búza, Triticum és a rozs, Secale latin nevének kombinációja) glutén fehér-jéi (prolaminok és gluteninek) játszanak szerepet.

A gluténérzékenység genetikai alapon alakul ki, fellobbanásának környezeti provokáció – gluténtartalmú étrend – a kiváltója. A lisztérzékenység nem gyógyítható, a beteg egész életét végigkíséri, azonban a kórfolyamatot kiváltó tényező kerülésével, diétázással tökéletesen kezelhető (a kóros folyamat leáll, és a bélrendszer regenerálódik, valamint a tünetek megszűnnek).

A cöliákias betegek kizárólag a búza, rozs, árpa és azok keresztezett változatait, valamint a belőlük készült termékeket, illetve a gluténnal szennyezett élelmiszereket nem fogyaszthatják. Fenntartással kell lenni a zab iránt is, mert vannak cöliakiát kiváltó zabfajták is. A zab általában a cöliákiasok legtöbbjénél azonban nem váltja ki az autoimmun reakciót, így a gluténnal egyébként nem szennyezett zab fogyasztható azok számára, akik megbizonyosodtak afelől, hogy szervezeteik jól tolerálja a zabot.

Az immunrendszer a szervezet védekező mechanizmusa, egy adott antigén (fertőzés, allergén) hatására, ahol a védekezésben sejtek, szövetek és szervek együttese vesz részt. Az immunrendszer fő feladata, hogy megkülönböztesse a saját és nem saját (idegen) anyagokat, és ha idegen anyaggal találkozik, akkor azt

A cöliákia (más néven lisztérzékenység vagy gluténérzékenység) olyan autoimmun reakció által kiváltott betegség, amely a megfelelő kezelés (gluténmentes diéta) nélkül a vékonybél bolyhainak pusztulásával jár, ezen kívül több gyomor-bélrendszeren kívüli tünet és társbetegség jelentkezhet mellette.

eltávolítsa, megsemmisítse. Autoimmunitásnak nevezzük azt a jelenséget, amikor az immunrendszer a szervezet saját alkotóelemeit „idegen testnek” érzékeli, és azok ellen dolgozik (cöliákia esetében ez történik).

A kezelt cöliákias betegek tolerálnak egy bizonyos mértékű glutén-fogyasztást, ami egyénenként eltérő. A maximális tolerálható napi glutén-bevitelt számos tanulmányban vizsgálták (egy morzsányi, 10 mg, 30 mg, vagy több), de végső konklúzió nem született meg arra vonatkozóan, hogy mennyi az, ami már bélbolyh- elváltozást okoz a vékonybélben (Dostálek és tsai, 2009).

A növényi tartalékfehérjék közül a búzasikért (glutént) elsőként Beccari már 1745-ben tanulmányozta. A növényi fehérjéknek a mai napig érvényben lévő osztályozása Osborne (1924) nevéhez fűződik, aki szerint megkülönböztethetők:

- ▶ vízben oldódó fehérjék – albuminok,
- ▶ sóoldatban oldható fehérjék – globulinok (8%),
- ▶ alkoholban oldódó fehérjék prolaminok,
- ▶ savban oldódó fehérjék – H glutelin.

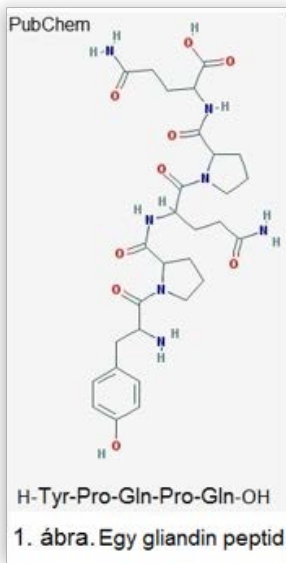
A prolaminok karakterisztikus, ismétlődő szerkezeti egységekből állnak, a Gramineae család fajaiban fordulnak elő. Gabonafélékben a szem fehérjetartalmának közel a felét, a sok prolint és glutamint tartalmazó prolaminok alkotják. A kukoricában a zein, a búzában a gliadin, a rozsban a szekalin, a zabban



az avenin, az árpában a hordein nevű prolamin fordul elő (Hajósne Novák M).

A glutén pontos definíciója: az a búzából, rozsból, árpából, zabból és ezek keresztezett változataiból, valamint származékaiból származó fehérjefrakció, amely nem oldódik vízben és 0,5 M NaCl oldatban. A glutén 40-80%-os etanolban oldható fehérje-frakcióból (prolaminok) és savban/lúgban vagy alkoholban redukáló kondíciók mellett oldható fehérjefrakcióból (glutelinek) áll, nagyjából 1:1 arányban.

A prolaminok polimorfok; polipeptidjeik relatív molekulatömege fajon belül és fajok között is 20–100 kD között változik. Együtt a teljes fehérjetartalomnak a 80%-át képezik a magban. (A maradék magfehérjék: 12% vízben oldható ún. albumin fehérje-frakció és 8%-os sóoldatban oldható ún. globulin fehérje-frakció). A gabonák génjei több (kb. 50-150) prolamin ill. glutelin fehérjét kódolnak, amelyeket csoportokba sorolunk elektromobilitásuk és aminosav-szekvenciájuk alapján. Egy gliadin peptid szerkezetét az 1. ábra szemlélteti.



Búzatészta készítéskor a gliadinok és a gluteninek együttes szerepe az, hogy vízzel érintkezve alkotják az úgynevezett sikkért (2. ábra). A sikkér vízben nem oldódik, de a vizet megkötő, rugalmas, kolloid anyag, amely a búzalisztból készült tésztát rugalmassá és

nyújthatóvá, valamint a kelesztésnél (kovász vagy élesztő hatására) keletkező gázok (CO₂) feszítő hatásával szemben ellenállóvá teszi. A gliadin adja a sikkér nyújthatóságát, a glutenin pedig a szilárdságát. A különböző búzafajták sütőipari minőségét mindig a sikkér mennyisége és minősége határozza meg.

Azon gabonák esetében, amelyek alacsony prolamin tartalommal (pl. kb. 5% a rizsnél) rendelkeznek, a viszkoelasztikus kovásztészta nem tud kialakulni, mikor a lisztet vízzel dagasztják, szemben a magas prolamin tartalmú gabonákkal (pl. kb. 69% a búzánál, kb. 50-52% a rozsnál és az árpánál).

A jelenlegi kötelező uniós rendelet (828/2014/EU) - a lisztérzékenységekben szenvedőknek szánt élelmiszerek címkézéséről fogalmazott meg szabályokat:

A 609/2013/EU rendelet szerint 2016. július 20-tól megszűnik a különleges táplálkozási célú élelmiszerek kategóriája, így ez a gluténérzékenyeknek szánt termékek esetében változást eredményez. 2016. július 20-tól a gyártóknak és forgalmazóknak nem kell bejelenteniük a hatóság (OÉTI) felé, ha gluténérzékenyeknek szánt élelmiszert („gluténmentes”, illetve a „nagyon alacsony glutén tartalmú” élelmiszerek) kívánunk forgalmazni. Ezzel párhuzamosan egy új szabály is életbe lép (828/2014/EU) a gluténmentességre és a csökkentett gluténtartalomra vonatkozó állításokról. Az új szabály fenntartja a

korábbi szabályozás (41/2009/EK) lényeges elemeit, azt néhány ponttal kiegészítve.

Ezek szerint az összetételei és címkézési szabályok (828/2014/EU, hatályba lépés: 2016. július 20.) a következők:

1. „gluténmentes” élelmiszer: ha legfeljebb 20 mg/kg glutén tartalmaz az értékesített élelmiszer. Ez a minőség alkalmazható a természetes módon gluténmentes termékek esetében is.

2. A „nagyon alacsony gluténtartalmú” élelmiszer: legfeljebb 100 mg/kg glutén tartalmaz és a termék egy vagy több, búzából, rozsból, árpából, zabból vagy ezek keresztezett változataiból származó összetevőből áll, vagy olyan összetevőt tartalmaz, amelyet különleges eljárással úgy állítottak elő, hogy a gluténtartalmat csökkentették.

3. Az élelmiszerral kapcsolatos tájékoztatást kísérheti a „gluténérzékenyek is fogyaszthatják” vagy cöliákiában szenvedők is fogyaszthatják” kijelentések.

4. Amennyiben az élelmiszert kifejezetten úgy gyártották, hogy az élelmiszer glutén tartalmazó összetevőjének gluténtartalmát csökkentették, vagy a glutén tartalmazó összetevőt más, természetes módon gluténmentes összetevővel helyettesítették, akkor a címkén a „kifejezetten gluténérzékenyek számára készült, vagy „kifejezetten cöliákiában szenvedők számára készült” kijelentések is feltüntethetők.

5. A gluténérzékenyek többségének, de nem mindnek, az étrendje tartalmazhat zabot, anélkül, hogy ez az egészségükre kedvezőtlen hatást fejtené ki. Komoly gondot jelent a zab gluténnal való szennyeződése, ezért a „gluténmentes”, vagy „nagyon alacsony glutén tartalmú” termékekben levő zab gluténtartalmát is szabályozta a jogalkotó. A gluténmentesként vagy nagyon alacsony gluténtartalmúként megjelölt élelmiszerekben csak olyan zab használható, amelynek termesztése, előkészítése és/ vagy feldolgozása során kifejezetten kerülték a búzával, rozssal, árpával vagy ezek keresztezett változataival való szeny-

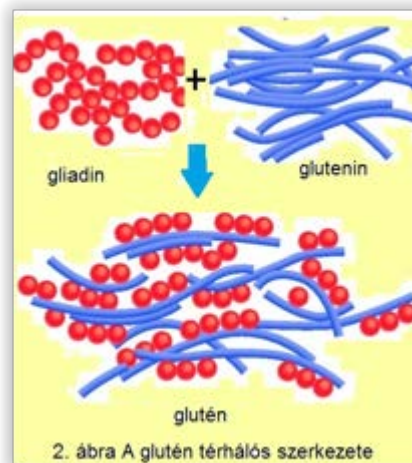
”

A cöliákiás betegek számára a gluténmentes diéta tartása rendkívül fontos, éppen ezért az úgynevezett gluténmentes élelmiszerek tényleges glutén mentességének biztosítása elvárt követelmény.

”

nyeződést, és amelynek gluténtartalma legfeljebb 20 mg/kg.

Egyéni toleranciaszinttől függően a „gluténmentes” vagy a „nagyon alacsony glutén tartalmú” felirattal ellátott termékeket a gluténintoleranciában szenvedők fogyaszthatják – függetlenül az azt esetleg kiegészítő „gluténérzékenyek is fogyaszthatják” vagy „coeliákiában szenvedők is fogyaszthatják” kijelentésektől. Fontos, hogy a „kifejezetten gluténérzékenyek számára készült” vagy „kifejezetten cöliákiában szenvedők számára készült” jelölések a maximálisan 20 mg/kg és 100 mg/kg glutén tartalmú termékeket is követhetik. A cöliákiás betegek számára a gluténmentes diéta tartása





rendkívül fontos, éppen ezért az ún. gluténmentes élelmiszerek tényleges glutén mentességének biztosítása elvárt követelmény.

A „gluténmentes” jelöléssel ellátott alapanyagok és élelmiszerek véletlenszerűen szennyeződhetnek gluténnal szüretelés, szállítás, tárolás vagy feldolgozás során. Ezen kívül a búzaglutének széleskörű felhasználásuk folytán (állományjavító, ízjavító, nedvességmegkötő), különböző élelmiszeripari termékekben (húsok, édességek) is előfordulhatnak. Ezek a helyzetek mind arra készítetik a cöliakiás betegeket, hogy jobban odafigyeljenek a gluténmentes diéta betartására, illetve biztosítva legyen számukra egy megbízható és érzékeny ellenőrző módszer. Élelmiszerekből a glutén analitikai eszközökkel (mikroszkópikus, elektroforetikus, kromatografikus, módszerek) kimutatható, amelyek közül a jelenlegi szabályozás (CODEX STAN 118-1979) szerint a nyers és feldolgozott élelmiszerekben és élelmiszeralkotókban lévő glutén kvantitatív mérésének immunológiai módszeren kell alapulnia. A meghatározás alapja az antigén (gliadin fehérje) és az ellene termeltetett ellenanyag (monoklonális, vagy poliklonális antitestek) elsődleges kapcsolódása.

Antigénként szerepelnek mindazon anyagok (pl. fehérjék, poliszacharidok, lipoidok, nukleinsavak, stb itt: fehérjék), melyek az élő szervezetbe jutva immunválaszt váltanak ki, azaz az immunkompetens sejteket aktiválva antigénspecifikus ellenanyag termelést indítanak el. Az antigének produktív funkciója tehát az immunogenitás.

A glutén meghatározására szolgáló mérőrendszereket pl. ELISA kit (Enzyme Linked Immunosorbent Assay, Enzimkapcsolt immunszorbens analízis) és immunkromatográf membrán mint gyors teszt, többféle előállító és forgalmazó cég biztosítja. (3. ábra) A glutén

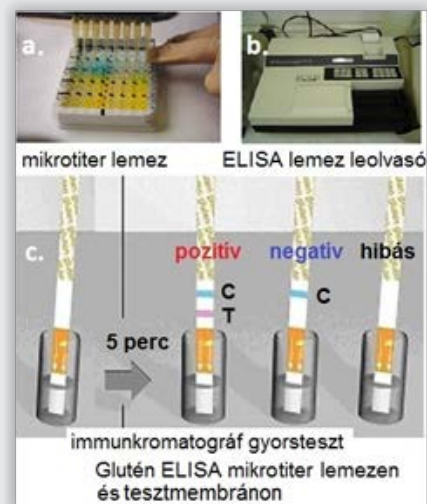
kimutatásnak többféle kivitelezési módja lehet. Az egyik az ún. mikrotiter lemezen végzett ELISA módszer, amely idő- (mintaelőkészítés után a mérés kb. 5 óra) és műszer igényes, ugyanakkor kvantitatív (és egyben kvalitatív) mérést is lehetővé tesz.

A glutén kimutatás egy másik, egyszerűbb kivitelezési módja egy membránsíkon végzett immunkromatográf gyorsmódszer (mintaelőkészítés után a mérés: 5-10 percet vesz igénybe), amely a minták glutén tartalmának monitorozására szolgál, amelyet főleg az élelmiszergyártás különböző technológiai lépéseinél, minőség-ellenőrzési feladatoknál, vagy vendéglátó egységekben alkalmaznak. Ezek a szűrőmódszerek megmutatják, hogy a megengedett értékhatár fölött vagy alatt van-e a minta gluténtartalma.

A membránt a vizsgálandó fehérje-extraktumba kell mártani. A membrán adszorbens zónáján antigén-specifikus ellenanyaggal fedett, színezett (szubsztrát) mikroszemcsék találhatók. Ezek hozzákapszolódnak a mintában lévő célfehérjéhez (gliadin), komplexet alkotnak és így együtt haladnak a reakciózóna felé. Itt egy bizonyos ponton a létrejött immunkomplex a membránon immobilizált enzimmel jelölt antigén-specifikus ellenanyaghoz kapcsolódik, amit a mikroszemcse elszíneződése jelez. A teszt működését kontroll mikroszemcse biztosítja.

A glutén élelmiszerekből történő kimutatása nagyon összetett, és számos problémát még magában rejtő feladat, amelyek a jövőben feltétlenül megoldásra várnak. A kutatók éppen ezért folyamatosan dolgoznak a lisztérzékeny betegek számára egy megbízható, kellően érzékeny kimutatási módszer fejlesztésén.

Az utóbbi 10 évben észleltek olyan



lisztérzékeny betegeket is, akik nem cöliakiában szenvedtek. Az ő betegségüket NCGS (NonCeliac Gluten Sensitivity) elnevezéssel tartják számon. A betegség oka a cöliakiához hasonlóan a szervezet immunreakciója, amit valószínűleg a glutént kísérő nehezen felszívódó szénhidrátok váltanak ki (Serwick K). Azt ma már széles körben elfogadják, hogy búzából készült termékektől betegek lehetnek cöliakiában nem szenvedők is, de a diagnózist hátráltatja, hogy ennek a betegségnek még nincs elfogadott markerje. Így a cöliákia megítélése is bonyolultabbá vált.

Takács Krisztina
Nemzeti Agrárkutatási és Innovációs
Központ,
Élelmiszer-tudományi Kutatóintézet,
Biológia Osztály

IRODALOM

- CODEX STAN 118-1979
 Dostálek P., és tsai, *Journal of Food Composition and Analysis*, 22, 762 (2009)
 García E., és tsai, *European Journal of Gastroenterology & Hepatology*, 17, 529 (2005.)
 Hajósné Novák M., *Genetikai variabilitás a növénynevelésben, Mezőgazda Kiadó*.
 Méndez E., és tsai, *European Journal of Gastroenterology & Hepatology*, 17, 1053 (2005)
 Morón B., és tsai, *American Journal of Clinical Nutrition*, 87, 405 (2008)
 Serwick K. *Science* 360, 848-851, 2018.

Vihar a periódusos rendszer körül

2016 májusában kémikusok és fizikusok egy Nobel Alapítvány által szponzorált szimpozionra gyűltek össze a dél-svédországi Bäckaskog Kastélyban. A konferencia tárgyát a nukleáris tudomány világméretű erőfeszítései révén létrehozott négy új elem képezte, amelyekkel néhány hónappal korábban kibővült a periódusos rendszer.

AZ ELEM PERIÓDUSOS RENDSZERE

Az új elemek nevét napokon belül készültek bejelenteni elismerve ezáltal a kutatók és országaik teljesítményét. A résztvevők egy része örömmel nyugtázta a tudományterület fejlődését és a vele járó hírverést, de ezzel sokan nem értettek egyet, mert úgy érezték a felfedezések bírálói nem voltak elég kritikusak és nincs kellő bizonyíték a 115-ös és 117-es elemek létezésére. Így a periódusos rendszer megbízhatósága felől merült fel kétség. A konferencia végén a résztvevőket szavazásra kérték, hogy az új elemek tervezett bejelentése megtörténjék-e. A résztvevők nagy többsége arra szavazott, hogy a bejelentést halasszák el. A tiltakozást figyelmen kívül hagyva a négy új elem nevét mégis bejelentették: nihonium (rendszáma 113), moscovium (rendszáma 115), tennessine (rendszáma 117), és oganesson (rendszáma 118) csatlakozott a korábban felfedezett 114 elemhez. Csaknem 150 évvel Mendelejev felfedezése után a táblázat 7. sora hivatalosan betelt [1].

Érthető módon sokan nemtetszésüknek adtak hangot. Ahogy egyikük fogalmazott: “Mi kutatók vagyunk, akik nem hisznek, hanem bizonyítékot akarnak látni.” A tudományos közösség 2019-ben, Mendelejev felfedezésének 150. évfordulóján készül megünnepelni a Periódusos Rendszer Nemzetközi Évét. A négy új elem feletti vita kiderítette, hogy megreformálják az új elemek jóváhagyásának eljárását. Az ellenérvek kétséget keltek a táblázat teljes 7. sorában lévő elemek iránt, ami kiválthatja némelyikük felülvizsgálatát.

Az ellentétek oka a kémikusok és fizikusok közötti nézetkülönbség a periódusos rendszer felügyelete tekintetében.

Az ellentétek oka a kémikusok és fizikusok közötti nézetkülönbség a periódusos rendszer felügyelete tekintetében. Történelmileg a kémikusok látták el ezt a szerepet, hiszen évszázadok óta ők fedezték fel a természetes előfordulású elemeket

kémiai módszerekkel. Az utóbbi évtizedekben azonban magfizikusok vadásznak új elemekre, amelyeket mesterségesen hoznak létre atommagok bombázásával. Évekbe telhet, amíg akár csak egyetlen atomot is előállítanak a szupernehéz elemekből, amely-



ek ráadásul rendkívül labilisak és radioaktív bomlást szenvednek gyakran a másodperc törtrésze alatt. Így mialatt a kutatócsoportok versenyeznek egy elem felfedezésének elsőbbségéért, egyre nehezebb a felfedezések bizonyítása [1].

A kétségek a transz-aktinidákat érinti, amelyek rendszáma ≥ 104 . Vegyük sorra ezeket az elemeket.

$_{104}\text{Rf}$ rutherfordium: (^{267}Rf $t_{1/2} = 1,3$ h) [2]

1964-ben egy Dubna-i szovjet csoport jelentette az előállítását $_{94}\text{Pu}$ célatom $_{10}\text{Ne}$ sugarakkal történő bombázásával, amit a Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL, University of California) kutatói nem tudtak reprodukálni.

1969-ben sikerült az amerikaiaknak $_{98}\text{Cf}$ és $_{6}\text{C}$ reakciójával a $_{104}\text{Rf}$ előállítása és az igazolás a radioaktív α -bomlás észlelése $_{104}\text{Rf} \rightarrow _{102}\text{No}$ volt. Az elsőbbségben évekig nem tudtak megegyezni, amíg végül 1997-ben egy bizottság (Transfermium Working Group = TWG) úgy döntött, hogy mindkét csoportot megilleti a felfedezés joga, ami együtt jár az új elem elnevezési jogával. Végül a rutherfordium név olyan kompromisszum eredménye lett, hogy a 105-ös rendszámú elemet Dubnáról dubnium-nak, a 106-os rendszámút Glen Seaborg-ról (aki Berkeley-ben 10 transzúrán elemet fedezett fel) Seaborgium-nak nevezik el.



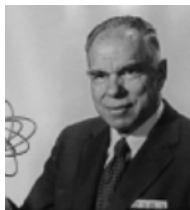
$_{105}\text{Db}$ Dubnium: (^{260}Db és ^{261}Db $t_{1/2} = 1.5\text{--}1.8$ s) (^{268}Db $t_{1/2} = 24$ hr) [3]

Egyike a legtöbb vitát kiváltó elemeknek. Először Dubnában állították elő az 1960-as évek végén $_{95}\text{Am}$ célatom $_{10}\text{Ne}$ bombázásával amikor ^{260}Db és ^{261}Db keverékét nyerték 4, vagy 5 neutron elvesztése mellett és bejelentették a nielsbohrium felfedezését. Ezzel egyidőben fő amerikai riválisuk Berkeley-ben $_{98}\text{Cf}$ és $_{7}\text{N}$ ütközésével hozták létre ^{260}Db -t és javasolták elnevezni hahnium-nak. Mint fent láttuk, 1997-ben az IUPAC a dubnium nevet hagyta jóvá. A Db termelése azonban lassú: a legjobban tanulmányozott izotóp ^{262}Db ($t_{1/2} = 34$ s) egyetlen atomja egy percen belül létrehozható, de a hosszú élettartamú ^{268}Db izotóp egyetlen atomja – a 113, 115 és 117 rendszámú elemek α -bomlásának végterméke – egy hét alatt nyerhető. Dubna ma a Joint Institute for Nuclear Research (JINR) székhelye.



$_{106}\text{Sg}$ Seaborgium: (^{263}Sg $t_{1/2} = 0.9$ s) [4]

1974-ben a kutatócsoport Dubnában jelentette a 106-os rendszámú elem előállítását ólom és króm fúziós reakciójával: $_{82}\text{Pb} + _{24}\text{Cr} \rightarrow _{106}\text{Sg} + 2n$ de a bomlási sort nem igazolták. Néhány hónappal később az amerikai



kutatócsoport (University of California, Berkeley) más úton jutott el ehhez az elemhez: $_{98}\text{Cf} + _8\text{O} \rightarrow _{106}\text{Sg} + 4n \rightarrow _{104}\text{Rf} + a$ és egy további bomlás $_{104}\text{Rf} \rightarrow _{102}\text{No} + \alpha$ igazolásával az utóbbi eredményt ismerték el (lásd TWG döntése 1997-ben). Később német kutatóknak sikerült $\text{Sg}(\text{CO})_6$ komplexet is készíteni hosszabb élettartamú izotópból (^{269}Sg $t_{1/2} = 3.1$ min). Az elem neve Glenn Seaborg atomfizikus érdemeit ismeri el. Tőle származik a 89-103 rendszámú elemek besorolása az aktinidák csoportjába, ami a lantanidák alatt helyezkedik el a periódusos rendszerben.

$_{107}\text{Bh}$ Bohrium: ($t_{1/2} = 17$ s) [5]

Az 1969-ben alapított GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung) Helmholtz Centre for Heavy Ion Research kutatói Darmstadtban kidolgozták a hideg fúzió technikáját, amikor a magfúzióhoz az addig szokásosnál kisebb gerjesztési energiát használnak megakadályozva ezzel a nagyrendszámú elemek szétesését. Ezzel a módszerrel észlelték 1981-ben a 107-es rendszámú elemet amit Niels Bohr atomfizikusról neveztek el. A lassú előállítás miatt (egy atom egy nap alatt) a tulajdonságok vizsgálata soká váratott magára. Két év (1999-2000) alatt 5 Bh atomot tanulmányoztak és a bomlási sor alapján azonosították. Megállapították, hogy Bh képes oxiklorid képzésre a táblázat 7. oszlopában található Tc és Re elemekhez hasonlóan.



$_{108}\text{Hs}$ Hassium: (^{270}Hs $t_{1/2} = 10$ s) [6]

Első előállítását a GSI német kutatócsoport 1984-ben kísérlete meg $_{82}\text{Pb} + _{26}\text{Fe}$ hideg fúzióval, majd később áttértek a $_{96}\text{Cm} + _{12}\text{Mg}$ magreakcióra. Az azóta eltelt időben néhány tucat atomot hoztak létre. Az elem – amely 1997-ben kapta nevét a német Hesse szövetségi államról – gyakorlatilag még mindig ismeretlen.



$_{109}\text{Mt}$ Meitnerium: (^{278}Mt $t_{1/2} = 7,6$ s) [7]

Ezt az elemet is a GSI csoport jelentette be 1982-ben a $_{83}\text{Bi} + _{26}\text{Fe}$ hidegfúzió eredményeként, amit a következő két α -bomlás: $_{109}\text{Mt} \rightarrow _{107}\text{Bh} + \alpha$ és $_{107}\text{Bh} \rightarrow _{105}\text{Db} + \alpha$ igazolt. Az elemet Lise Meitner atomfizikusról nevezték el, aki először adott elméleti magyarázatot az uránium neutronokkal kiváltott maghasadására megeremtve ezzel az atomenergia felhasználásának lehetőségét. Az elem létezését Dubnában és Berkeleyben is megerősítették 2009-ben egy másik úton: $_{82}\text{Pb} + _{27}\text{Co} \rightarrow _{109}\text{Mt}$. Az elemből 1982-ben egy atomot, 1988-ban kettőt, majd 1997-ben 12-t nyertek, sajátságairól nem tudni semmit.



**$_{110}\text{Ds}$ Darmstadtium, (^{269}Ds $t_{1/2} = 0,18 \mu\text{s}$)
(^{281}Ds $t_{1/2} = 1,1 \text{ min}$) [8]**



$_{111}\text{Rg}$ Roentgenium, (^{282}Rg $t_{1/2} = 2,1 \text{ min}$)

1994-ben a GSI Centrumban (Darmstadt) hidegfűző eredményeként észlelték a 110-es rendszámú elem létrejöttét: $_{28}\text{Ni} + _{82}\text{Pb} \rightarrow _{110}\text{Ds}$, a keletkezett atom neutron-vesztéssel stabilizálódott: $^{62}\text{Ni} + ^{208}\text{Pb} \rightarrow ^{269}\text{Ds} + n$. A sikeren fellelkesedve egy újabb izotópot is előállítottak a $^{64}\text{Ni} + ^{208}\text{Pb} \rightarrow ^{271}\text{Ds} + n$ reakcióban, majd előállították a 111-es rendszámú elemet, a Roentgeniumot is az ólmot bizmutra cserélve: $^{28}\text{Ni} + ^{83}\text{Bi} \rightarrow _{110}\text{Rg} + n$. Ezeknek az elemeknek a tulajdonságaira csak találgatások vonatkoznak.



$_{112}\text{Cn}$ Copernicium, (^{285}Cn $t_{1/2} = 29 \text{ s}$) [9]

Az elem egy atomját a GSI Centrumban észlelték 1996-ban: $_{82}\text{Pb} + _{30}\text{Zn} \rightarrow _{112}\text{Cn} + n$ úton, majd 2000-ben egy újabb atomot állítottak elő: (^{277}Cn $t_{1/2} = 0,69 \text{ ms}$). Arra következtettek, hogy átmeneti fém tulajdonságú, illékonyabb a higanynál és szobahőmérsékleten valószínűleg folyadék, bár mások szerint atmoszférikus nyomáson gázállapotú [10]. A későbbi kísérletekben újabb izotópot is találtak, amelyek közül ^{285}Cn a leghosszabb életű.



$_{113}\text{Nh}$ Nihonium [11].

Mindmáig az egyetlen elem, amit Ázsiában fedeztek fel és azonosítottak. A RIKEN Fizikai és Kémiai Kutatóintézet kutatói 2004-ben kapták meg először $_{30}\text{Zn} + _{83}\text{Bi} \rightarrow _{113}\text{Nh}$ magreakcióval. Megfigyelték, hogy a 279 tömegszámú izotóp



neutron kilépésével stabilizálódik: $^{70}\text{Zn} + ^{209}\text{Bi} \rightarrow ^{279}\text{Nh} \rightarrow ^{278}\text{Nh} + n$. Eddig összesen 8 Nh atomot állítottak elő. 2012-ben igazolták, hogy az elem 282 tömegszámú izotópja 6 α -bomlás láncolatán megy keresztül: $^{282}\text{Nh} \rightarrow ^{278}\text{Rg} \rightarrow ^{274}\text{Mt} \rightarrow ^{270}\text{Bh} \rightarrow ^{266}\text{Db} \rightarrow ^{262}\text{Lr} \rightarrow ^{258}\text{Md}$, ami bizonyította Nh létezését. Az elem nevét a szigetország japán nevééről kapta. Felezési ideje nem ismert. Arra következtetnek, hogy szilárd halmazállapotú.

$_{114}\text{Fl}$ Flerovium [12].

Először 1998-ban szintetizálták Dubnában $_{94}\text{Pu} + _{20}\text{Ca} \rightarrow _{114}\text{Fl}$ magreakcióval ami után az új elem két neutron vesztésével stabilizálódott: $^{244}\text{Pu} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{292}\text{Fl} \rightarrow ^{290}\text{Fl} + 2n$, de ezt később nem tudták reprodukálni. 1999-ben a megismételt kísérletben 2 Fl atomot kaptak, ezek α -bomlást szenvedtek 2,6 s felezési idővel. Később a flerovium számos izotópját előállították (283 – 290), a felezési idők 2,5 ms-tól 1,9 s-ig változnak. Még viták vannak arról, hogy a flerovium fém-e vagy nemes gáz. Az elemet Georgij Flerovról nevezték el, aki Dubnában a Nukleáris Reakciók Laboratóriumának igazgatója volt 1957-1989 között.



$_{115}\text{Mc}$ Moscovium (^{290}Mc $t_{1/2} = 0,8 \text{ s}$).

Az elemet először a közös orosz-amerikai kutatócsoport (JINR) tagjai állították elő Dubnában 2003-ban és Dubna földrajzi fekvéséről (Moszkvai terület) nevezték el. A magreakció két izotóp keletkezéséhez vezetett:



A moscovium leghosszabb élettartamú izotópjának tömegszáma: 290, felezési ideje 0,8 s. 2015-ben a IUPAC és IUPAP közös munkabizottsága a moscoviumot elfogadta mint négy új elem egyikét. A tudományos közvélemény nem volt meggyőződve a döntés helyességéről [13]. 2016-ban a Lund Egyetem és a GSI Centrum kétségeit fejezte ki az elem azonosítását illetően, mert a bomlási sorok bizonyítását nem találták kellően megalapozottnak [14].



$_{116}\text{Lv}$ Livermorium [15] (^{293}Lv $t_{1/2} = 60 \text{ ms}$).

Először 2000-ben jelentették az elem létrejöttét Dubnában (JINR): a ^{248}Cm célatomot gyorsított ^{48}Ca atommal bombázva egyetlen új atom keletkezett, ami α -bomlást szenvedett. A rendszámok – 96 és 20 – egyszerű összeadásával 116-os rend-



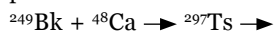
számú új elem megjelenésére következtek, amit később igazoltak és 2012-ben a livermorium bejelentése követett.



Az elem neve a kaliforniai Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) eredményeit ismerte el (ez a Dubnai közös kutatócsoport, a JINR amerikai tagja). A ^{292}Lv , ^{291}Lv és ^{290}Lv izotópok felezési ideje 20 ms-nál is kisebb és fleroviumra (rendszer 114), majd coperniciumra (rendszer 112) bomlnak. Idáig néhány tucat atomot állítottak elő.

^{117}Ts Tennessine (^{294}Ts $t_{1/2} = 51$ ms).

Felfedezését 2010-ben jelentették be Dubnában (JINR) két párhuzamos reakcióban:



tennessine atomok

α -bomlással moscoviumot, majd nihoniumot produkálnak.

Ez a bomlási sor problematikus, mert sem a moscovium sem a nihonium azonosítása nem nyert széleskörű elismerést. A ^{293}Ts felezési ideje csak 22 ms. Az elem neve az amerikai Tennessee állam hozzájárulását ismeri el: a berkelium célelem előállítását kizárólag az Oak Ridge National Laboratory (ORNL, Tennessee) tudta elvégezni. Az együttműködésben részt vett még a Vanderbilt University (Nashville, Tennessee), és a University of Tennessee (Knoxville) is.



^{118}Og Oganesson (^{294}Og $t_{1/2} = >1$ ms) [16].

Dubnában először 2002-ben kapták meg ^{249}Cf célatom ^{48}Ca bombázásával.

Később váratlan úton is keletkezett: tennessine előállítása közben figyelték meg Cf képződését, ami Og bomlásterméke volt. Egyetlen izotópja 294 tömegszámú. Az oganesson 0,9 ms felezési idővel, α -bomlással a livermorium már ismert 293-as tömegszámú izotópjára, újabb α -bomlással a flerovium 289-es tömegszámú izotópjára, majd egy harmadik α -bomlással a kopcernicium 285-ös tömegszámú izotópjára bomlott. Ez a bomlási sor azonosítja az újonnan létrejött mesterséges elemet. Az elemből 10 év alatt 4 azonosított atomot tudtak létrehozni. Og a periódusos rendszer hetedik csoportjának utolsó eleme, a nemes gázok alatt helyezkedik el. Nagyobb tömegszámú elem felfedezése nem várható. Og létezését általáno-



san elfogadják. Nevét Jurij Oganessian-ról kapta, aki az orosz csoport vezetője a JINR együttműködésben. Feltételezik, hogy szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú.

Meglehet, hogy a fizikusok és kémikusok közötti ellentét oka az, hogy melyik testület (IUPAC, vagy IUPAP) felügyelje a periódusos rendszert [1], de az ellentét gyökere a szemléleti különbség. A kémikus számára a részecskék – atomok, vagy molekulák – akkor bírnak jelentőséggel, ha tömegesen állnak rendelkezésre. A fizikusok fejlett technikák alkalmazásával örülnek, ha napok, hónapok, évek munkájával egy új elem egyetlen atomjához hozzájutnak. A kémikus számára egy magányos atom halmazállapotáról nyilatkozni ostobaság. Mivel mind a kémiai, mind a fizikai testületekben jeles szakemberek foglalnak helyet, e tudományok érdeke megnyugtató megbékélés létrehozása az ellentét helyén. Ez úgy érhető el, ha tudomásul vesszük a szemléletek különbségét és ennek megfelelően két részre osztjuk a periódusos rendszer felügyeletét. Hogy hol legyen a határ, azt rábíthatjuk a szakemberekre. Az egyik lehetőség a 104-es rendszámtól felfelé a fizikusok hatáskörébe utalni az elemek elbírálását, ill. jellemzését, ahogy ez az összeállítás is ezeket az elemeket egyenként tárgyalja. Egy másik határt lehetne kijelölni a természetes előfordulás alapján, mikor is a 94-es rendszámú plutoniumig a kémikusok felügyelnék az elemeket, míg az ennél nagyobb rendszámok esetében nem lenne az ő hatáskörük az elemek gondozása. A kémia és fizika testvér-tudományok és számos esetben közös erőfeszítései vitték előre a tudományt. A periódusos rendszerhez hasonló alapvető kémiai fogalom az Avogadro szám, aminek számszerű értékét egy fizikus, Josef Loschmidt számolta ki. Legyen hát békeség a periódusos rendszer tekintetében is.

Simonyi Miklós

IRODALOM

1. Cartledge, E. *Nature*, 558, 175, 2018.
2. Garcia, M.A. *Nature Chem*, 2, 66, 2010.
3. Öhrström, L. *Nature Chem*, 8, 986, 2016.
4. Düllmann, C.E. *Nature Chem*, 7, 760, 2015.
5. Wilk, P. *Nature Chem*, 8, 634, 2016.
6. Tarselli, M.A. *Nature Chem*, 10, 482, 2018.
7. Dingle, A. *Nature Chem*, 9, 830, 2017.
8. Ackermann, D. *Nature Chem*, 9, 1034, 2017.
9. Hofmann, S. *Nature Chem*, 2, 146, 2010.
10. Eichler, R. és tsai. *Nature*, 447, 72, 2007.
11. Georgescu, I. *Nature Chem*, 9, 1150, 2017.
12. Schwerdtfeger, P. *Nature Chem*, 5, 636, 2013.
13. Ball, P. és tsai, *The Sceptical Chymist*, 2016. <http://go.nature.com/29yyvH4>
14. Forsberg, U. és tsai, *Physics Letters B*. 760, 293, 2016.
15. Day, K. *Nature Chem*, 8, 896, 2016.
16. Chapman, K. *Nature Chem*, 10, 796, 2018.

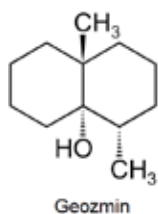
A természet érdekes molekulái

Eltérő szerkezetű vegyületeknek lehet hasonló illata, illetve nagyon hasonló vegyületek egészen eltérő szagérzetet, kellemest vagy kellemetlent válthatnak ki. A legtöbb nyelv megkülönbözteti a szagokat és illatokat, aszerint, hogy az ember számára kellemetlen vagy kellemes érzetet keltenek-e. Ilyen a magyar nyelv is. A továbbiakban a két fogalmat azonos terjedelműként fogjuk használni.

Az illatok érzékelése kémiai ingereken alapszik. Az illékony kémiai molekulák az észlelőben különböző reakciókat váltanak ki. Két ilyen jól ismert illat a talaj és a rózsa illata.

A TALAJ ILLATA

Van egy molekula, a geozmin, amelynek illatát orrunk a talaj illatával azonosítja. Ezt érezzük, egy szárazabb időszakot követő esőzés után is. Orrunk különösen érzékeny a geozmin illatára, 5 ppt (10–12 g/ml) koncentrációban is észlelni képes. A tercier alkoholt tartalmazó dekalin származék a talajban levő



A természetes molekulák közül fontos szerepük van azoknak, amelyek alapján színeket, illatokat és ízeket érzékelnek az élő szervezetek. Mindhárom érzékelésnek jelentős szerepe van a tájékozódásban és a kommunikációban. A színek szerepéről a magazin előző számában írtunk. Jelen írásban az illatok érzékelésével fogunk foglalkozni. Az ízek szerepével a következő számban fogunk megismerkedni.

ciano- és aktinobaktériumok anyagcseréjének terméke. A nedves talajból kerül a levegőbe. Ez a vegyület adja a talaj tavaszi illatát, amit például az első kertészkedéskor érezhetünk. Megtalálható a kukoricában is. Ez a vegyület okozza a cékla és az őzlábgomba erős talajillatát.

A RÓZSA ILLATA.

A rózsa illatának szerepe a beporzók, a méhek, lepkék vonzása, ezek rendkívül alacsony koncentrációban is észlelik illatát. A rózsa illata nekünk magunknak is kellemes érzetet kelt. A rózsa illatanyaga igen összetett. A kutatók eddig mintegy száz összetevőt határoztak meg, de a becslések szerint ennél jóval több hatóanyagról van szó, amelyek együttesen befolyásolják a virág illatát.

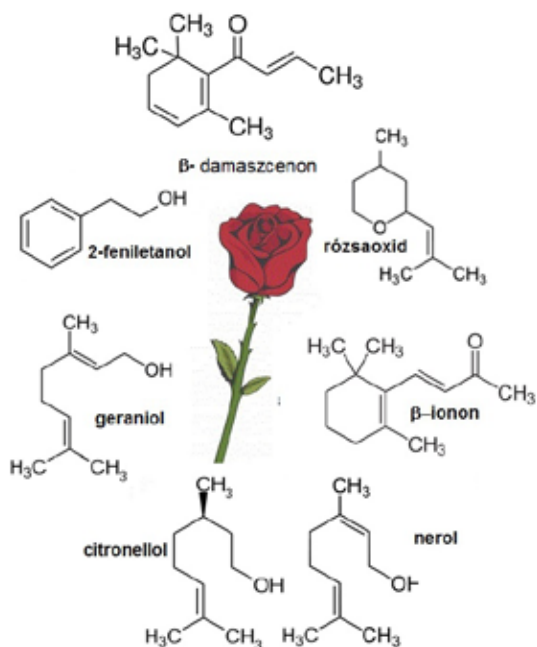
A rózsa illatáért elsősorban a beta-damaszenon molekula a felelős. Emellett azonban sok más komponens, számos terpenoid molekula, például a 2-feniletanol, β -ionon, citronellol, rózsa-oxid, a beta-danmaszkon és alfa-damaszkon) a geraniol, és a nerol is hozzájárul az illatához. A desztillációval kinyert rózsaolaj fő komponense két terpenoid molekula a geraniol (~25%) és a citronellol (~35%). Az illóolaj-összetevők több mint 90%-a a terpének közé

tartozik. A β -damaszenon molekula a karotenoidok lebomlása során keletkezik.

A SZAGOK, ILLATOK SZEREPE AZ ÉLŐVILÁGBAN

Az illat felismerése a legősibb érzékek egyike. A szaglás jelentős szerepet töltött be az állatvilág evolúciója során, a terület kijelölésében, a menekülésben, a veszély jelzésében, a párválasztás folyamatában,





A rózsza illatos molekulái

a zsákmány-állat követésében, álcázásban és egymás felismerésében is.

Az állatok egy része orrát használja az illatok érzékelésére, mások az orrhoz hasonló egyéb szervet. Az állatok szagokat kibocsájtva üzeneteket küldenek társaiknak vagy más állatoknak. Például a halak egy nagy csoportja vegyi anyagot bocsájt ki, amikor megsebesülnek, vagy más halak elől menekülnek. A lazacok, amelyek kiváló illat érzékenyek, megtalálják az illatok alapján a patakat ahol születtek, és nagy távolságokból képesek visszatérni hozzá. Fontos a szaglás az állatok utódgondozásában is. Az anya és az utód, egyaránt szagról ismerik fel egymást. A több tízezer pingvint vagy fókát befogadó óceánok menti telepeken sem vesznek el egymást a rokonok. Ha valamilyen okból valamelyikük szaga mégis megváltozik, a gondozási folyamat megszakad, az utód pedig elpusztul.

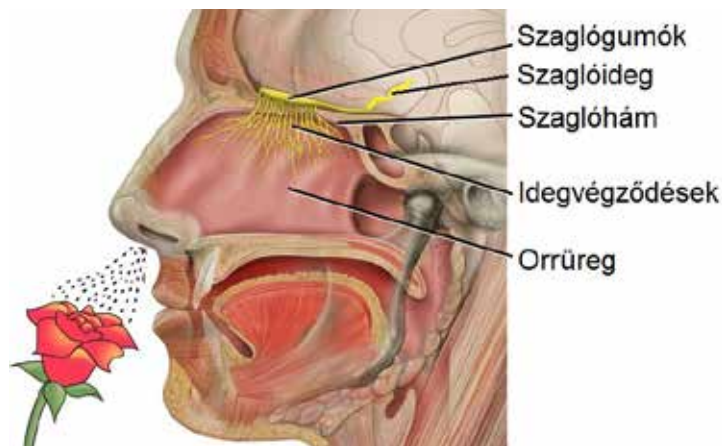
A magazin előző számában láttuk, hogy a növények virágainak színe beporzóik figyelemfelkeltését szolgálja. A virágok illatának talán még nagyobb szerepe van ebben, hiszen az illatot jóval nagyobb távolságból észlelik a beporzók. De használják az élő szervezetek illatukat védekezésre is. Sok növény virága ragacos

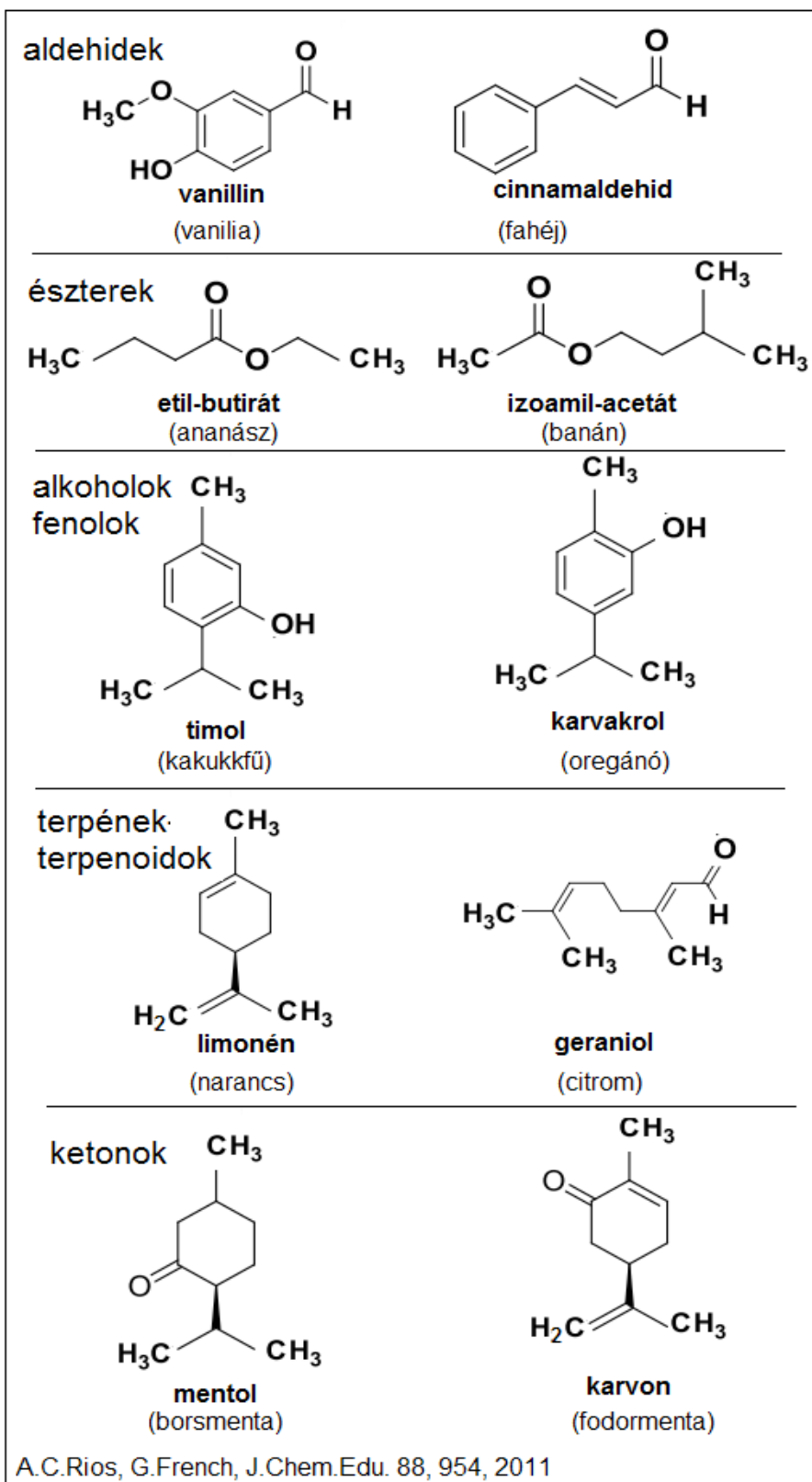
anyagot termel, azért, hogy a támadó rovarokat fogságba ejtse. Mások levelei mérgező vagy nehezen emészthető vegyi anyagokat szintetizálnak, amelyek illata csapdába csalja, majd elpusztítja, vagy távol tartja a növényevőket. A kémiai védekezésben a másodlagos növényi anyagcseretermékek játszanak szerepet. Ezek szerves vegyületek, (terpenoid, alkaloid, antocianin, fenol és kinon, tannin), amelyek általában nem nélkülözhetetlenek a normális növényi növekedéshez. A tanninok, más néven cersavak vagy digalluszavak keserű ízű, növényi eredetű polifenolok, amelyek összekapcsolják és kicsapják a fehérjéket. Ezeket a növények gyakran melléktermékként termelik az elsődleges anyagcsere termékek előállításánál.

Érdekes kérdés vajon használják-e a növények is az illatokat egymás közötti kommunikációra? Hosszú ideig ez a kérdés vita tárgya volt. Az utóbbi évtizedekben azonban kiderült, hogy az egymás környezetében élő azonos fajú növények kommunikálnak is egymással (pl. cukorjuhar és a bizonyos nyárfafajták). Bizonyos növények feromonokat (számos esetben illékony terpenoid vegyületeket) bocsájtanak ki a növényevő rovarok, vagy emlősök intenzív támadása esetén, hogy figyelmeztessék szomszédjaikat a veszélyre. (Kémiai Panoráma 3. szám). A jelzést észlelve a szomszédos hasonló fajú növények, beindítják megelőző védekezésüket és a támadók számára nehezebben emészthető tanint kezdenek termelni.

A gerinctelenekben és a gerincesekben egyaránt megtalálható szagló receptorok illékony molekulák detektálására képesek, gázokat, gőzöket érzékelnek. A kémiai ingerek ritkán tiszták, többféle anyag van egyszerre jelen. Az emberi szagérzékelés a legtöbb esetben csak két-három komponensből álló inger esetén tudja megkülönböztetni a komponenseket. Az állatok szagérzékelése ennél sokkal gazdagabb.

A szervezetet ért kémiai ingereket, illat-, vagy ízérzetet keltő molekulákat, a szervezet megfelelő érzékszervében elhelyezkedő, az ingerület felfogására alkalmas specifikus receptor sejtek ismerik fel és jelzést küldenek a központi idegrendszerbe, ahol az érzet tudatosodik. Az emberi orr járatainak hátsó részén végigfutó, a szaglóhámra kiterjedő szenzoros idegsejtek hajszálszerű csillókkal rendelkeznek. Ezeknek a csillóknak a membránjai tartalmazzák a transzmembrán fehérje szaglóreceptorokat. Az ember szaglóhámjának néhány cm²-én mintegy 50 millió szaglősejt helyezkedik el. A szagmolekulák mérete, alakja, szerkezete, határozza meg, hogy milyen receptorokhoz kötődnek. A kémiai szerkezetük mellett, koncentrációjuk is befolyásolja az érzetet (kellemes, vagy kellemetlen). A receptorok a sejtmembránon átnyúlva alagútszerű üregeket képeznek. Amikor egy ilyen illatmolekula hozzákötődik egy receptorhoz, a szaglősejt átviszi az ingert az orrüreget az agytól elválasztó szivacsos rostacsontozathoz, majd ezen át szaglógumó





Illatos molekulák

szállítja tovább az ingerületet a hipotalmusszal kapcsolatban álló agyterületekre.

A szaglógumó az alsóbbrendű állatokban az agy méretének jelentős részét elfoglalja, de az emlősök és különösen a ragadozók körében is relatíve nagyméretű. A főemlősök és azon belül az ember esetében a mérete azonban jelentős mértékben lecsökkent. A szaglógumó méretének a csökkenése a receptorok számának csökkenése miatt következett be. A kevesebb számú receptor, a szaglás érzékenységet, felbontását csökkenti. Kevesebb illatot tudunk megkülönböztetni és nagyobb illat intenzitásra van szükségünk a felismerésükhöz. Az ember esetében sokkal kisebb a szagok szerepe, azonban az állatoknál leírt mechanizmusok nagy többsége nálunk is működik.

A legtöbb állat, madár és hal, érzékel szagokat, de a szag érzékelésére használt szerve eltérhet egyik állattól a másikig. Van olyan, amelyiknél a szag beszipantására alkalmas nyílások az orrán vannak, de vannak olyanok is, melyeknél ezek a nyílások más helyen jelennek meg. Rovarak esetén szőrszálak szolgálnak antennaként. Például a nagyon érzékeny szaglású hangyáknak a csápjaikon helyezkednek el a szenzorjaik. A legkisebb kémiai változást is megérik a többi hangya által kibocsátott feromonok (lásd. Kémiai Panoráma 3.sz., Bombykol) segítségével. A csápjaikon elhelyezkedő szenzoros neuronjaik meg tudják különböztetni a szomszédjaik által kibocsátott igen kis mennyiségű és igen kismértékben eltérő vegyületeket, szénhidrogéneket. Ez teszi lehetővé, hogy képesek kolóniáikban megkülönböztetni a különböző feladatú egyedeket. A főemlősök kivételével, a szárazföldi állatoknak van egy járulékos, kisebb receptor számú szaglószerve is, az úgynevezett Jacobson-szerv. A Jacobson-szerv főként az egyazon faj egyedének felismerésére szolgáló feromonok észlelésére szolgál és képes a szagokat igen kis koncentrációban is megkülönböztetni. A szerv működéséhez szükséges gén az állatokban megtalálható, az emberben már nem működőképes.



Menta



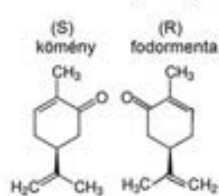
Koriander



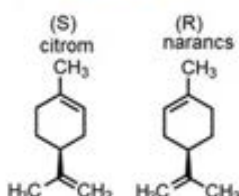
Köménymag



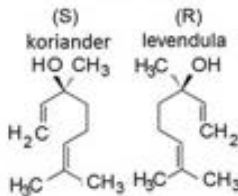
Levendula



Karvon



Limonén



Linalool

AZ ILLATANYAGOK

Az illatanyagok illékony, kis vagy közepes molekulatömegű SH, SR, CO, CHO, CH₂OH, COOR funkciós csoportokat tartalmazó zsiroldekony molekulák, aldehid, észterek, alkoholok, fenolok, terpének, terpenoidok, ketonok. Nagy részük a terpenoid vegyületek családjába tartozik. Néhány közismert gyümölcs és fűszer illatos molekuláit az alábbi ábra tünteti fel.

Bár szaglásunk kevésbé érzékeny, mint az állatoké, a szaglószervünk azonban igen érzékeny „analitikai műszer”. Orrunkkal két különböző molekulaszereket is meg tudunk különböztetni. A molekulák alakjára érzékeny szagló receptoraink, képesek azonosítani kis illatárnyalatokat is.

Új illatanyagok szintézise azt mutatja, hogy a molekula térbeli szerkezetének kisebb változása is befolyásolhatja a vegyület ozmotikus vagy aromás tulajdonságait. A változással lehetővé válik, hogy a molekulát más specifikus ízreceptor képes megkötni. Kimutatták, hogy a molekula illatát erősen befolyásoló tényező az izoméria jelensége, a szerkezeti és sztereokémiai izoméria, a kettős kötések

és a királis centrumok konfigurációinak megváltozása.

Mivel az izomer molekulapárok alakja különbözik, az izomer illatanyag molekulák gyakran különböző illatterzetet okoznak, jóllehet szerkezetük nagyon hasonló. Ilyen molekulák például a karvon, a limonén és a linalool.

Az R-karvon menta és annak enantiomerje az S-karvon kömény illatú. Az R-limonén narancs és enantiomerje citrom illatú. Az (S)-linalool, a korianderolaj, a paradicsom, a rózsaoilaj, a bazsalikom, levendula, és a babér olajai illatának fő összetevője, az R-linalool levendula illatú.

Az illatos molekulák koncentrációja a legtöbb esetben nem tükrözi az illat intenzitását. Például a β-damaszcenon, a β-damaszkon és a β-ionon, vagy a linalool, limonéne, citronellol, a gerániol, bár csak rendkívül kis mennyiségekben vannak jelen a parfümökben, de ma is fontos illatanyagok ezek összetételében.

A parfümök előállításához használt eljárások rendkívül bonyolultak. A folyamat hosszú és nehéz, és a parfüm számos revízióon esik át, mielőtt véglegesítésre kerülne. Mivel bizonyos illatokat

AJÁNLOTT IRODALOM

Honti V., Vécsey L., *A molekulák illata* (2004. évi élettani-orvosi Nobel-díj Richard Axel és Linda B. Buck), *Természet Világa*, 2005. Január

Inzelt Gy. „Illatos utakon egy kémikus orra után”, *Természet Világa*, 2005. december

Albrecht Mannschreck and Erwin von Angerer, *J. Chem. Educ.*, 2011, 88 (11), pp 1501–1506

Andro C. Rios, and Gerald French, *J. Chem. Educ.* 2011, 88, 954–959

Philip Kraft, Albrecht Mannschreck, *J. Chem. Educ.* 2011, 88, 954–959

Ming-Shun Chen, *Insect Science*, 15, 101, 2008

K. Winska, B.Potaniec, W.Maczka, M. Grabarczyk, M.Aniol, C.Wawrzynczyk, *CHEMIK* 2014, 68, 2, 83–90

Baldwin, Jan T. and J. C. Schultz. *Science*, 221, 1983, 277–279.,

Bombykol, *Kémiai Panoráma* 3 sz.
Perczel András
szerves.chem.elte.hu/oktatas/ea/Perczel/Perczel12.pdf
Hudecz Ferenc
szerves.chem.elte.hu/oktatas/ea/Hudecz/3eloadasBSc.pdf

nem lehet közvetlenül egy forrásból átvenni, a vegyészeknek általában arra kell törekedniük, hogy szintetikusan állítsanak elő illatokat. Meg kell említeni a le nez (franciául 'orr'), vagyis a parfümkészítő mester szerepét az új illatok kikísérletezésében. Az elnevezés arra utal, hogy az illetőnek igen kifinomult szaglása van, - valószínűleg az átlagosnál több szagló receptorral kell rendelkeznie - ahhoz, hogy érzékelni tudja a receptek legkisebb változtatásait is a parfümök illatában. Az „ornak” ismerenie kell a parfümalapanyagokat és azok illatát külön-külön, de fel kell ismernie őket más illatok mellett is. Hasonló a tevékenységük, mint a borkóstoló mestereknek az ízek világában.

Pálinkás Gábor

A Rádium Csillogása

Cantril, V., *Nature Chem*, 10, 898 (2018), „The Realities of Radium” cikke alapján.

88

Ra

Radium

226.025

A tudomány eredményeit a társadalom sokszor tévesen értelmezi, vagy használja fel. Ezért nem a tudományt, hanem a gátlástalan alkalmazást kell elítélnünk.

nagyon hasonlított a báriumra (Ba), de halvány kék fényt bocsátott ki, ezért rádiumnak nevezték el a latin radius szó alapján, ami sugarat jelent [1].

Rövidesen a 88-as rendszámú rádium (Ra) jelentősége megnőtt: a radioaktivitás alapegységéül választott curie-t (Ci) a rádium bomlása alapján határozták meg: 1 Ci egyenlő 1 g ^{226}Ra bomlási aktivitásával. A radioaktivitás később bevezetett SI egysége, a becquerel (Bq) – ami egy bomlás másodpercenként – és a Ci közötti összefüggés: 1 Ci = 37 GBq.

A radioaktivitás felfedezéséért Marie Curie 1903-ban fizikai Nobel-díjat kapott férjével (Pierre Curie) és Antoine Henri Becquerel-lel megosztva. A rádium az uránium bomlásterméke, mind a 30 izotópja radioaktív, amelyek felezési ideje nanosecundumtól 1600 évig terjed. A ^{88}Ra a periódusos rendszer második oszlopában

”
Tyúkokat etettek
rádiummal, hátha
a tojásból magától
kikel a csirke

”

helyezkedik el a Ca és Ba alatt és mint a többi felette lévő elem lágy, fényes ezüsthévíz fém.

Ötletes vállalkozók hamar lecsaptak a sugárzó elemre és széles körben reklámozták rádiumtartalmú mindenre ható egészségügyi és csillogó kozmetikai szereiket. Adalékként hozzáadták általános fogyasztási termékekhez (pl. ivóvíz, kávé, sör, csokoládé, fogpaszta), továbbá arkrémekhez és kúpokhoz. Impotencia kezelésére ajánlották radioaktív viaszpálcák bev-

A Curie házaspár az uránszurokérc (uraninit) radioaktivitását vizsgálta. Miután eltávolították belőle az uránt és a tóriumot, a szurokérc még mindig erős sugárzást mutatott. Először egy – kémiai módszerekkel kinyerhető – addig ismeretlen új elemet vontak ki belőle, amelyet Marie hazája (Lengyelország, Polska) nevére polóniumnak neveztek el. A még mindig radioaktív maradékból egy további elemet különítettek el, amely kémiailag





RADIUM GIRLS

ezetését a húgycsőbe.

Csirketápokban a radium jelenlététől azt várták, hogy a keltetés mellőzhető.

Rádiumtartalmú festékekkel gyártottak számlapokat órák és karórák részére, hogy azok sötétben világítsanak. Erre a munkára nőket alkalmaztak, akik a számlapok és órák festésére ecsetjeiket ajkaik között hegyezték ki. A következmények katasztrófálisak voltak:

vészes vérszegénység, fogvesztés, tönkrement állkapocs, csonttrák és végül halál. Bár az egészségromlást sokáig figyelembe sem vették, a Rádium Lányok, ahogy később ismertté váltak, feljelentették az óraszámlapok gyártóit, majd peren kívül megegyeztek velük.

Ezután a radium népszerűsége hanyatlásnak indult.

Ma a radium éves termelése – kiégett fűtőelemekből történő extrakciója útján –



1867-1934

nem éri el a 100g-ot a világon. A környezetvédelem fókuszába került radiumtól ma félni kell, szintjét ellenőrzik termőtalajokban és vízfolyásokban. Orvosi alkalmazásokban biztonságosabb a ^{60}Co , bár a ^{223}Ra használatát ma is ajánlják csontáttételes prosztatarákban [2,3]. Ilyenkor a radium beépül a csontokba a kalcium helyére, ahol a kibocsátott kishatótávolságú

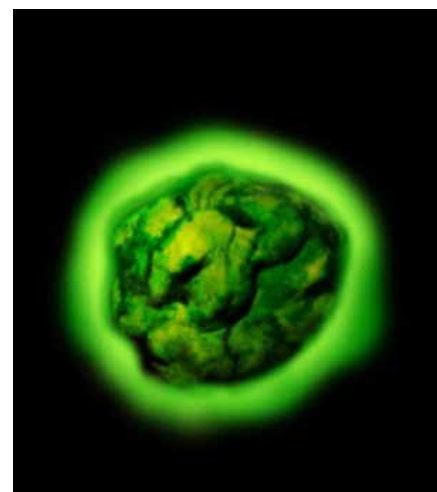
α -sugarak elpusztítják a rákos sejteket (is).

Rossz érzés fog el, ha arra gondolunk, hogy Marie Curie radium fiolákat hordott a zsebében. 66 éves korában halt meg a radioaktív sugárzás által okozott vérszegénységben.

A halvány kék fény, amit éjjelente szeretett figyelni, az erős radioaktivitásra figyelmeztet.

Simonyi Miklós

Természettudományi Kutatóközpont



* IRODALOM

[1] Curie, P., Curie, M., Bémont, G., *Comptes Rendus Acad. Sci. France* 127, 1215–1217, (1898).

[2] Deshayes, E., és mások, *Drug Des. Dev. Ther.* 11, 2643–2651 (2017).

[3] Delgado Bolton, R. C., Giammarile, F., *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* 45, 822–823 (2018).

A fekete nadálytő

A fekete nadálytő (*Symphytum officinale*), népies nevén forrasztófű, vagy nadálygyökér, a borágófélék családjába tartozó nedves helyeken termő, egész nyáron virágzó, évelő gyógynövény. A talajban mélyen elhelyezkedő húsos, hengeres, esetleg orsó alakú, elágazó, sötétbarna vagy fekete színű gyökerei 2,5–3 cm átmérőjűek. Levelei szélesek, érdesek, virágai bíbor- vagy rózsaszínűek, néha sárgásfehérek.



Európában, Amerikában és Ázsiában termő, Magyarországon is előforduló növény. Gyökérkivonatát évszázadok óta használták fájdalmas izom- és ízületi panaszok helyi kezelésére, továbbá zúzódások, csonttörések gyógyítására, de egyes vidékeken levelét és a gyökeréből készült teát is fogyasztották. Észak-Amerikában az indiánok is ismerték hatását és felhasználták gyógyítás céljára. Napjainkban számos országban jelentős mennyiségben forgalmazzák krémek és kenőcsök formájában.



Klinikai kísérletekben hatásosnak bizonyultak a ~ 35% nadálytőgyökér tartalmú krémek hátfájás, porckopás, ficam és ízületi betegségek okozta fájdalmak csökkentésében és a mobilitás javításában. A fekete nadálytőgyökér kenőcs hasonlóan csökkentette a fájdalmat, mint az 1,16 % diklofenákot tartalmazó krémek. Az amerikai Természetes Gyógymódok Átfogó Adatbázisa szerint, más tünet esetében nem áll elegendő adat rendelkezésre. Az adatbázis szerint a fekete nadálytő kivonatok belsőleg történő felhasználása, kimondottan ellenjavallt, a lehetséges mellékhatások miatt. A lehetséges mellékhatásokra a következőkben még visszatérünk.

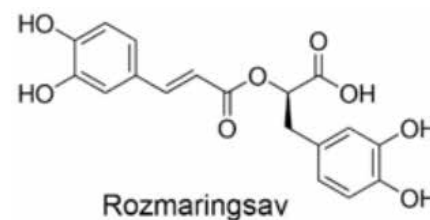
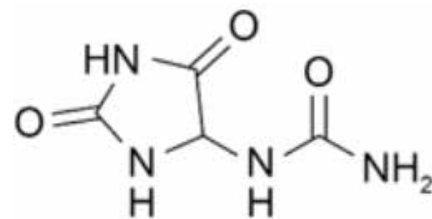
KÉMIAI ÖSSZETEVŐI

Főbb jellemző alkotó vegyületei az allantoin (levél 1,3%, gyökér 0,6-4,7%), triterpén szaponinok, rozmaringsav (0,2%), cserzőanyagok, poliszaharidok (29%), fruktóz, klorogénsav (0.012%), kávéssav (0.004%), glikopeptidek továbbá aminosavak és vitaminok.

A növény gyógyhatását főként az allantoinnak köszönheti, amely antidepresszáns, gyulladáscsökkentő, pikkelysömör-gátló és immunstimuláns hatású

molekula. Az allantoin, állatok, növények és baktériumok anyagcseréje során keletkező közbelsőtermék. A húgysavból származik, amely a purin nukleobázisok bomlásterméke. A nadálytő az egyik legtöbb allantoint tartalmazó növényfaj. Az allantoint szintetikus úton is előállítják elsősorban kozmetikai krémekhez.

A növény zöld levelei A, C, E vitaminokat és számos B-vitamint tartalmaznak, beleértve a kolin is.



A vízben oldódó kolin a B-vitaminokhoz hasonlóan hat az agyműködésre és a szervezet kiválasztó-rendszerére. Kolinból képződik az izom- és idegsejtek közötti kommunikációt végző neurotranszmitter, az acetilkolin.

A fekete nadálytő B-vitaminartalmából fontos a B9 (folsav), és a B12, amelynek hiánya vészes vérszegénységet okoz. Ez az egyetlen növény, amely a B12-vitamint a talajból veszi fel. A levelek tartalmazzák a kalcium, kálium, foszfor, vas, jód és más nyomelemek létfontosságú ásványait is. A fekete nadálytő gazdag szilíciumban is.

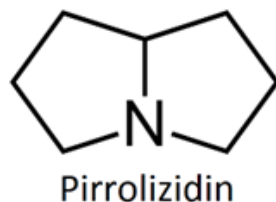
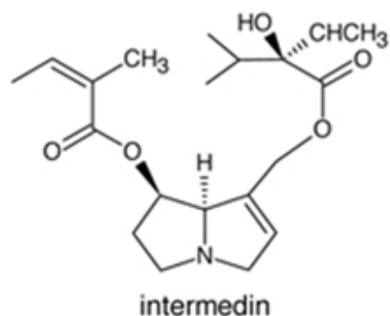
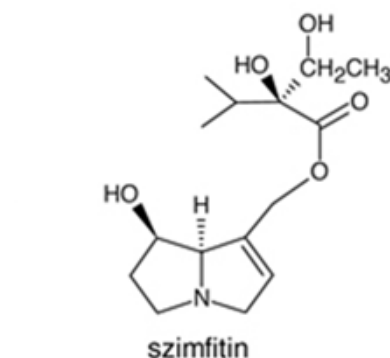
MELLÉKHATÁSOK

Figyelemre méltó, hogy gyökere kis százalékban tartalmaz heterogyűrűs telítetlen pirrolizidin származékokat, pirrolizidin alkaloidokat (PA). A telítetlen pirrolizidin alkaloidok májkárosító és daganatképzésre hajlamos vegyületek. A pirrolizidin alkaloidok másodlagos növényi összetevők, melyeket világszerte számos növény termel, hogy védje magát a növényevőktől. Pirrolizidin alkaloidot tartalmaz például az aggófű és a martilapu is. Előfordulásuk a növényekben jelentősen eltérő lehet a növényfajoktól és a növényi részekről függően, de a klíma és a talajadottságok is befolyásolhatják.

A pirrolizidin alkaloidok közül a leggyakoribbak a fekete nadálytőben a szimfitin és intermedin (0,02-0,07%). Ezek a vegyületek a levelében is megtalálhatók, bár jóval kisebb mennyiségben (0,003-0,02%).

Ha ezekből a növényi anyagokból nagy mennyiség kerül a szervezetbe, akut májkárosodás léphet fel. Több hónapig tartó, napi közepes mennyiségű pirrolizidin alkaloid szervezetbe jutása esetén figyeltek meg májkárosodást. Néhány pirrolizidin alkaloid az állatkísérletek során genotoxikusnak és rákkeltőnek is bizonyult. Az irodalom szerint a különböző pirrolizidin alkaloidok emberre toxikus dózisa 0,1-10 mg/testkg tartományba esik.

A nadálytőgyökér készítmények forgalmazását a toxikus alkaloidok miatt több országban korlátozták. Belsőleges teaként történő használata kifejezetten ellenja-



vallt, nyílt seb borogatására sem használható. Alkalmazása terhesség és szoptatás alatt szintén ellenjavallt. Májbetegségek ellen használt gyógyszerek és májenzimek laboratóriumi vizsgálatát is zavarhatja. Az Egyesült Államokban és Kanadában betiltották a belső felhasználású nadálytő termékek gyártását. Európában is csak külsőleg alkalmazhatóak nadálytövet tartalmazó készítmények és mivel a mérgező anyag, bár kis mértékben, de bőrön át is felszívódik, a kenőcsök, krémek esetében is előírják, hogy a pirrolizidin alkaloidok mennyisége egy bizonyos szint (mikrogrammos dózis) alatt legyen. Emiatt alkalmazását csak külsőleg javasolják, lokálisan, ép bőrre is csak maximum 4-6 hétig évente.

Magyarországon az Országos Gyógyszerészeti és Élelmezés-egészségügyi Intézet (OGYÉI) is korlátozta a for-

galmazható növényi készítmények PA tartalmát. Az intézet megállapította, hogy olyan növényi készítmények is tartalmazhatnak szennyezésként PA vegyületeket, amelyeknél a felhasznált gyógynövény maga nem szintetizálja ezeket a májkárosító, potenciálisan karcinogén anyagokat. Feltételezhető, hogy környezetben lévő gyomnövényekből a betakarítás során is bejuthat a gyógynövény-alapanyagokba ez a szennyezés. Így például mézbe is bekerülhet, ha a méhek PA vegyületeket tartalmazó növényekről gyűjtik a virágrport és a nektárt. Emiatt az OGYÉI átmeneti jelleggel, 3 éves időtartamra, a PA beviteli limitet 1 µg-os napi adagra korlátozta. Ez alatt az időszak alatt a növényi készítmények gyártóinak és forgalmazóinak olyan intézkedéseket kell tenniük, hogy a szennyezettség mértékét 0,35 µg napi PA bevitelig csökkentsék le..

A gyógynövények összetevői közül soknak van gyógyhatása, azonban a növények tartalmazhatnak mellékhatásokat előidéző komponenseket is. Az ilyen komponenseket, vagy a növény maga szintetizálja, vagy a talajból szívja fel, vagy ezekkel más szomszédos növények szennyezik be. Ezért a biztonságos alkalmazás érdekében nagyon fontos a gyógyhatás klinikai kísérletekben történő igazolása mellett, a növények tudományos igényű kutatása. Elvárható lenne, hogy a gyógynövény készítmények gyártói készítményeiken (teák, krémek, kozmetikumok) feltüntessék, az esetleges mellékhatásokat okozó összetevők mennyiségét is.

Kőszegi Lídia

IRODALOM

- Christiane Staiger, *Phytother Res.* 2012 Oct; 26(10): 1441-1448.
 Helmut Wiedenfeld, John Edgar, *Phytochem Rev.*, 10, 137-151, 2011
 Schoental, R., *Cancer Research.* 28: 2237-2246, 1968
 OGYÉI, 2016 Pyrrolizidin alkaloid szennyezettség
 FDA, *Poisonous Plant Database*
 Laurie C. Dolan,* és mtsai. *Toxins (Basel).* (9): 2289-2332, 2010
Natural Medicines Comprehensive Database

A GLICERIN

BEVEZETÉS

A megújuló forrásból származó energiák térben és időben nem igény szerint állnak rendelkezésünkre, ezért fontos, hogy a felhasználásukig tárolni tudjuk azokat. Az egyik alternatíva a kémiai formában történő energia tárolás. A jövő egyik lehetséges energiahordozója a hidrogén, amelynek előnye, hogy nagy energiasűrűséggel rendelkezik, nagy hatásfokkal alakítható át elektromos energiává (pl. tüzelőanyag-elemekben), sőt környezetbarát is, hiszen az átalakítás végterméke víz. Hidrogént többféle módon nyerhetünk megújuló energiaforrásból, pl. szélenergiából nyert elektromos energiával történő vízbontással, vagy szerves anyagok fotokatalitikus reformálásával. Ez utóbbinál a fény energiáját hasznosítjuk, a reakció eredményeként pedig a szén-dioxid mellett hidrogén képződik. Ilyen reakció a glicerín fotokatalitikus reformálása, amelyben glicerín és víz reagál egymással hidrogén fejlődése közben. A folyamat bruttó egyenletét az 1. ábra mutatja. A kutatótáborban ezzel a folyamattal foglalkozhattam.

A glicerínre azért esett a választás, mert az a biodízel-gyártás mellékterméke, nagy mennyiségben és könnyen beszerezhető. Továbbá, mivel a biodízelt növényekből állítják elő, azok pedig növekedésük során megkötötték a szén-dioxidot a levegőből, a fotokatalitikus reakció révén nem nő a bruttó szén-dioxid kibocsátás.

Fotokatalizátorként platinával módosított titán-dioxidot használtunk. A fotokatalitikus reakció indító lépésében a besugárzó fény gerjeszti a félvezető TiO_2 elektronjait, azok a vegyértéksávból a vezetősávba lépnek, és ott szabadon mozoghatnak. Ehhez az szükséges, hogy a besugárzó fény hullámhossza megfelelő legyen, azaz a fény által közölt energia egyenlő vagy nagyobb legyen, mint a félvezető tiltott sávjának a szélessége. A félvezető tiltott sávok azok az energia tartományok, melyekhez nem tartoznak valós elektron energiaszintek, tehát ilyen energiájú elektronok nem lehetnek jelen a kristályban.

A besugárzás hatására egy elektron-lyuk



AKI KÍVÁNCSI KÉMIKUS KUTATÓTÁBOR

(2017. JÚNIUS 25. ÉS JÚLIUS 1)
AZ MTA TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONTBAN

2017. nyarán kilencedszer rendeztük meg "AKI Kíváncsi Kémikus" kutatótáborunkat. A táborba az ország minden részéről, sőt a határon túlról is érkeztek tehetséges középiskolás diákok, akik lehetőséget kaptak arra, hogy az MTA Természettudományi Kutatóközpont laboratóriumaiban belekóstoljanak tizenegy kutatási téma művelésébe. A projektek közül háromban a vegyészmérnöki gyakorlatban fontos anyagokkal, katalizátorokkal, azoknak is különböző fajtáival foglalkozhattak.

A fosszilis tüzelőanyagok magas hőmérsékletű égésekor keletkező káros anyag kibocsátásának csökkentéséhez, a nitrogén-oxidok szelektív redukációjához katalizátorokat alkalmaznak. Az egyik laboratóriumban kristályos alumínium szilikátot szintetizáltak, amelybe katalitikusan aktív fémcentrumokat vittek be, majd egy átáramlásos mikroreaktorban ellenőrizték, hogy a saját készítésű katali-

zátoruk milyen mértékben képes átalakítani a nitrogén oxidokat.

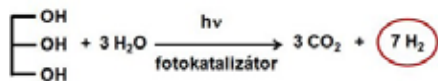
A biodízel-gyártás mellékterméke a glicerín, amelyből fotokatalitikus reformálás során hidrogén állítható elő. A projektben különböző eljárásokkal állítottak elő platina/titán-dioxid katalizátorokat, amelyek aktivitását speciális fotoreaktor rendszerben tesztelték.

A harmadik témában, elektrokémiai folyamatokban résztvevő katalizátorokat, szénhordozós platina, és molibdénnel módosított platina elektródokat készítettek és vizsgáltak. A kutatótáborban előállított elektrokatalizátorokhoz hasonlók működnek tüzelőanyag-cellákban is, ahol az elektromos áramot termelő folyamatot, a hidrogén oxidációját segítik elő.

A következőkben a kutatótáborban végzett munkájukról olvashatják a diákok beszámolóit.

Lendvayné Győri Gabriella
a kutatótábor szervezője

FOTOKATALITIKUS REFORMÁLÁSA



1. ábra A reakció bruttó egyenlete

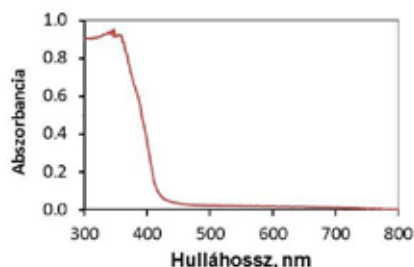
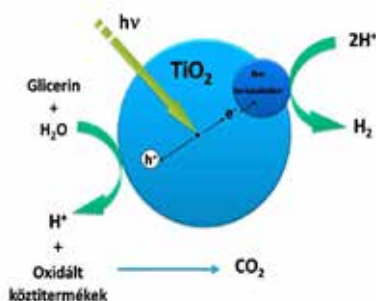
pár keletkezik. A töltéshordozók a félvezető felületére kijutva redoxi reakcióba léphetnek az ott található molekulákkal. Az is megtörténhet azonban, hogy a töltéshordozók rekombinálnak, és a befektetett energiát hő, fény stb. formájában kibocsátják, amely ilyen módon elvész. A

fotokatalizátorok hatékonyságát ko-katalizátorokkal növelhetik meg. Ko-katalizátorok a félvezető felületén elhelyezkedő fém nanorészecskék, amelyek az elektronokat maguk felé irányítják, ezzel gátolják a töltérekombinálódást, másrészt katalitikusan aktív helyet biztosítanak a hidrogénfejlődéshez. Gyakran használt ko-katalizátor a platina. Az általunk vizsgált folyamatban a besugárzás hatására létrejövő pozitív töltésű lyukak oxidálják a glicerint, és a vizes oldatból hidrogén ionok és oxidált köztermékek keletkeznek, majd széndioxid szabadul fel. A hidrogén ionok a platinán lévő elektronok segítségével redukálódnak, és kialakul a hidrogén molekula (2. ábra).

CÉLKITŰZÉS

Célunk az volt, hogy megvizsgáljuk, fotokatalitikus reakciókban hogyan viselkedik egy TiO_2 katalizátor – Pt ko-katalizátor

2. ábra A fotokatalitikus reakció sémája



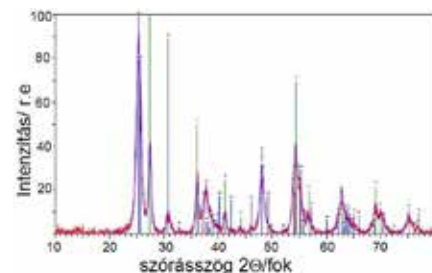
3. ábra. Diffúz reflexiós UV-látható spektrum

rendszer, amelyet három különféle módon, kalcinálással, magas hőmérsékletű hidrogén-, illetve nitrogén kezeléssel alakítottunk ki.

A KÍSÉRLETI MUNKA A katalizátor előállításának és jellemzése

Először kimértünk 5 mg $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ -ot, és azt 0,6 ml 18,2 MΩ*cm fajlagos ellenállású (gyakorlatilag ionmentes) vízben oldottuk fel. Ezt a tömény oldatot 250 mg TiO_2 hordozóra csepegtettük. Három mintát készítettünk, melyeket ezután 20 órán keresztül 90°C-on szárítószelekrényben szárítottunk. Ezután mindegyiket más-más módon kezeltük: az első hidrogénáramban redukáltuk 400 °C-on, a másodikat nitrogén áramban bontottuk 400 °C-on, a gázok áramlási sebessége mindkét esetben ~20 cm³/perc volt. A harmadik mintát kalcináltuk, tehát 300 °C hőmérsékleten levegő jelenlétében kemencében hevítettük. Mivel fontos, hogy a katalizátor kellően homogén por legyen, a kezelés után a mintákat mozsárban dörzsöléssel aprítottuk.

Az előállított katalizátorok jellemzése azért fontos, hogy a szerkezet és a katalitikus tulajdonságok közötti összefüggéseket fel tudjuk tárni. A diffúz reflexiós UV-látható spektroszkópiás vizsgálat megmutatta, hogy a látható tartományba eső fényt nem tudtuk hasznosítani a reakció során, hiszen a TiO_2 -nak 400 nm-nél nagyobb hullámhosszon már alig van elnyelése (3. ábra).



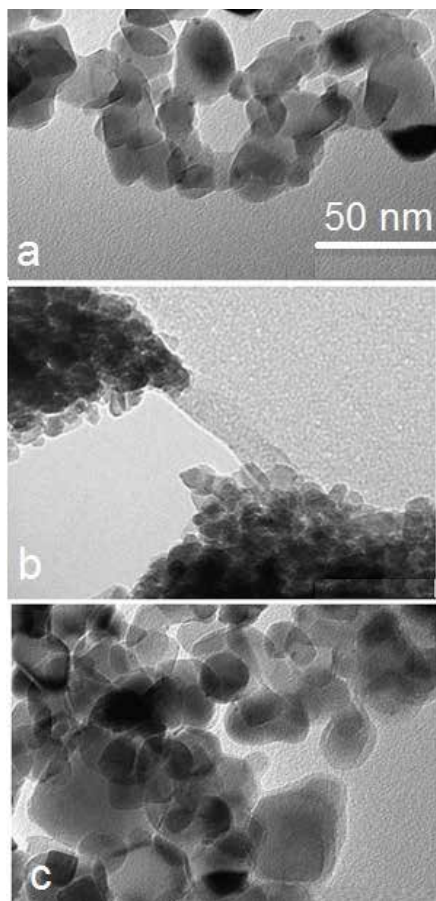
4. ábra. A röntgendiffrakciós vizsgálat eredménye

A röntgen diffrakció módszerét alkalmazva az derült ki, hogy a lecsapással és öregítéssel előállított TiO_2 polimorf módosulatok keveréke, 50% anatáz, 25% rutil és 25% brukit fázisokat tartalmaz (4. ábra).

A röntgen-fotoelektron spektroszkópiás mérés eredményéből témavezetőink megállapították, hogy a hidrogén-áramban redukált minta esetében a Pt szinte teljes mértékben fém formában van jelen. A kalcinált és a nitrogénben bontott katalizátor mintákban viszont a platina csak részben van redukált állapotban. Az elektronmikroszkópos felvételeken (5a. ábra) látható, hogy a redukált minta 2-3 nm-es fém platina szemcsékkel homogénn borított. A kalcinált mintán nem láthatóak fémes szemcsék (5b. ábra). A nitrogénben bontott minta (5c. ábra) esetén jóval kevesebb a fémes Pt a hidrogénben redukálthoz képest, emellett a Pt szemcseméret-eloszlása is egyenetlen.

A FOTOKATALITIKUS REAKCIÓK

6% glicerint tartalmazó vizes oldatot készítettünk, amelyet a katalizátorokkal együtt a fotoreaktor-rendszerbe tettük. Ez egy 270 cm³ térfogatú kvarc edényekből álló, felső megvilágítású eszköz. A reakcióhőmérséklet ~35 °C volt, a túlmelegedést ventilátor segítségével akadályoztuk meg. A reakció kivitelezéséhez szükséges higanygőz lámpa UV-A (365 nm) és látható komponensekből álló fényt adott. Az edényekben mágneses



5. ábra.

a. ábra A hidrogénben redukált minta transzmissziós elektron mikroszkópos képe

b. ábra A kalcinált minta transzmissziós elektron mikroszkópos képe

c. ábra A nitrogénben bontott minta transzmissziós elektron mikroszkópos képe

keverőt használtunk annak érdekében, hogy a katalizátor szemcsék ne ülepedjenek ki. A reakción folyamatosan N_2 gázt buborékolattunk át (6. ábra).



6. ábra. A fotoreaktor

A fotokatalitikus reakció eredményeként fejlődő H_2 detektálása gázkromatográffal történt. A kromatográfiás eljárásokkal elválaszthatjuk egymástól a többkomponensű gáz-, gőz- vagy folyadékelegyek összetevőit. A 7. a ábra a fejlődött hidrogén mennyiségét ábrázolja az idő függvényében. Látható, hogy a hidrogénképződés sebessége 1 óra reakcióidő után állandó értékre állt be, és a redukált minta egy nagyságrenddel jobb eredményt adott, mint a kalcinált és nitrogénben bontott minták. Ez még szembeütőbb, ha a 270 perc reakcióidőhöz tartozó H_2 fejlődés értékeket ábrázoljuk egymás mellett.

A 7.b ábra a $88 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületre vonatkoztatott adatokat mutatja. A redukált mintán kapott jó eredmény a katalizátornak azzal a tulajdonságával lehet összefüggésben, hogy ezen a mintán a Pt teljes mennyisége fém állapotban, egyenes eloszlásban, 2-3 nm átmérőjű részecskék formájában volt jelen. A másik két mintán a kisebb méretű Pt tartalmú részecskék nem voltak teljes mennyiségben fém állapotban, ezért feltehetőleg nem tudtak hozzájárulni a töltés-szeparációhoz.

ÖSSZEFOGLALÁS.

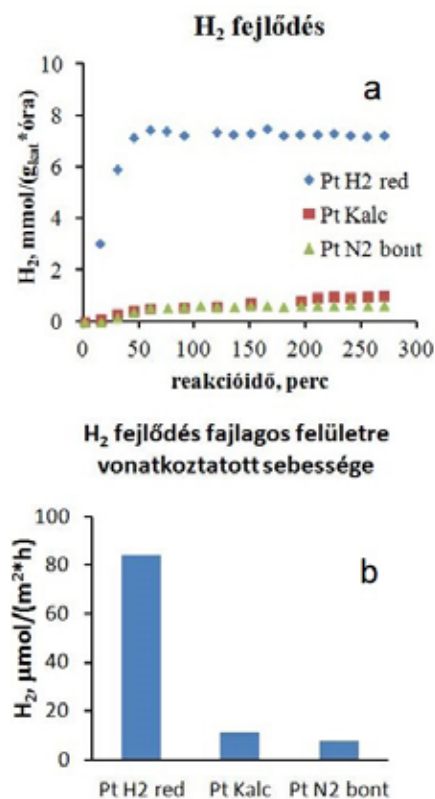
Három, különböző ko-katalizátor formázási módszerrel (kalcinálás, magas hőmérsékletű hidrogénes, illetve nitrogénes kezelés) állítottunk elő Pt/ TiO_2 fotokatalizátort, melyek közül a magas hőmérsékletű hidrogénes redukció eredményezte a legaktívabb mintát.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm a lehetőséget az MTA Természettudományi Kutatóközpontnak, hogy részt vehettem ebben a fantasztikus táborban. Hálas vagyok témavezetőimnek, Tálás Emíliának, Szijjártóné Majrik Katalinnak és Szijjártó Gábornak, amiért betekintést nyerhettem a munkájukba és kitartóan töltötték a fejembe a sok új ismeret.

Somogyi Anett

Svetozar Marković Gimnázium,
Szabadka, Szerbia



7. ábra

a) Hidrogénfejlődés az idő függvényében

b) A hidrogénfejlődés fajlagos felületre vonatkoztatott sebessége



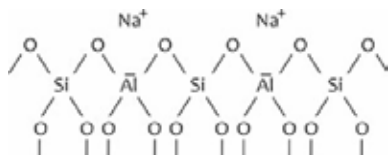
Témavezetők: Dr. Tálás Emília, Szijjártóné Majrik Katalin, Dr. Szijjártó Gábor
MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet

FÜSTGÁZ NITROGÉN-OXID TARTALMÁNAK CSÖKKENTÉSE ZEOLIT KATALIZÁTORON

BEVEZETÉS

A táborban eltöltött napoknak köszönhetően rengeteg új ismeretet sikerült elsajátítanunk. Mi a zeolitok világában mélyedhettünk el, a légszennyezés csökkentésében játszott szerepükkel ismerkedhettünk meg kicsit részletesebben. Chabazit szerkezetű SSZ-13 zeolitot szintetizáltunk, ioncserével katalitikusan aktív fémcentrumokat vittünk be a zeolitba, és végül katalizátorként is kipróbáltuk a nitrogén-oxid szelektív katalitikus redukációjában (NO-SCR).

A zeolitok kristályos alumínium-szilícátok. Tetraédes koordinációjú Al- és Si-atomok alkotják, melyek egymáshoz oxigénhidakkal kapcsolódnak (1. és 2. ábra).



1. ábra. A zeolitok szerkezetének sematikus ábrázolása



2. ábra. Az SSZ-13 szerkezete

A megosztott oxigéneken keresztül történő kapcsolódás folytán a tetraéderek különböző vázszerkezetekké kombinálódnak. Az így kialakult szerkezetekben molekuláris méretű üregek és ezeket összekötő csatornák szabályos rendszere jön létre. Mivel a zeolitvázban az alumínium formális oxidációs állapota +3, a zeolitvázban az Al-atomok környezetében

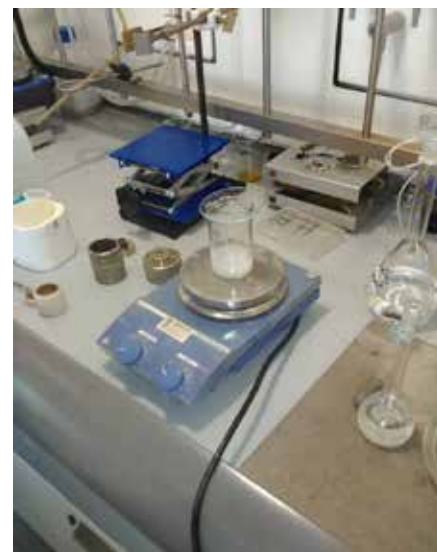
negatív töltés alakul ki (1. ábra). A zeolitváz negatív töltéseit kationok kompenzálják (a szintézis után rendszerint, Na⁺ kationok), amelyek ioncserével tetszőleges más kationokra – adott esetben katalitikusan aktív fémionokra – cserélhetők.

A nitrogén-oxid kibocsátásért túlnyomó részt a fosszilis tüzelőanyagok magas hőmérsékletű égése a felelős, amely folyamat során a levegő nitrogénje oxidálódik. A nitrogén és oxigén alkotta vegyületek közül az NO, NO₂ és N₂O jelentős környezetkárosító hatással bír. Az NO és az NO₂ a sztratoszférában az ózon bomlását, az atmoszférában pedig az ózon képződését segítik elő, ugyanakkor a fotokémiai szmog és a savas eső kialakulásában is fontos a szerepük. Mindezekon felül közvetlen egészségkárosító hatásuk is van: irritálják a nyálkahártyát, károsíthatják a májat és a légzőrendszert. Az N₂O – többek között – az üvegházhatás kialakulásáért felelős.

A fenti káros hatások miatt rendkívül fontos a nitrogén-oxidok kibocsátásának csökkentése. Ez történhet az égési folyamatok megfelelő szabályozásával, vagy a véggáz kezelésével. Mi a hét során az utóbbi módszerről, ezen belül a kémiai átalakítással (szelektív katalitikus redukcióval) végzett nitrogén-oxid-tartalom csökkentésről tanultunk. Redukálószerként hidrogént, szén-monoxidot, ammóniát és szénhidrogéneket használhattunk. Közülük a földgáz tüzelésű hőerőművekben kézenfekvő a metán alkalmazása.

KÍSÉRLETEK SSZ-13 ZEOLIT ELŐÁLLÍTÁSA

Az SSZ-13 zeolit előállításához először NaOH-ot, desztillált vizet és Al(OH)₃-ot



3. ábra. Az SSZ-13 zeolit szintézise



4. ábra. Az SSZ-13 zeolit szintéziséhez használt edény

kevertünk össze, majd a keverékhez ún. szerkezetirányító ágensként N,N,N-trimetil-1-adamantán-ammónium-hidroxidot adagoltunk, ami a kívánt chabazit zeolitszerkezet kialakulását segíti elő. Végül ún. szilícium-oxid kormot, azaz néhány nanométeres

szemcsékből álló SiO_2 -ot adtunk hozzá, amittől az oldat besűrűsödött (3. ábra).

Az így kapott szintézis gélt teflonnal bélelt rozsdamentes acél nyomásálló tartályba töltöttük (4. ábra), a tartályt szabályozható hőmérsékletű kemencében $160\text{ }^\circ\text{C}$ -on, autogén nyomáson néhány napig állni hagytuk.

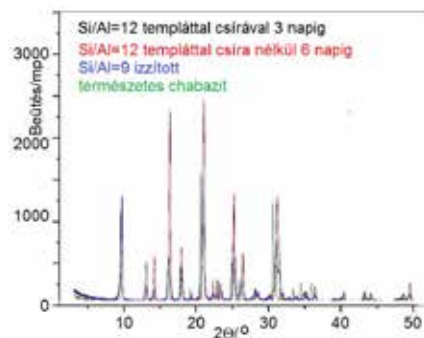
Ezután a kemencéből kivett tartályt lehűtöttük, és a képződött szilárd zeolitot centrifugálással elválasztottuk a folyadékfázistól, majd desztillált vízzel semlegesre mostuk.

KATALITIKUSAN AKTÍV CENTRUMOK KIALAKÍTÁSA IONCSERÉVEL

A korábbi ismeretek szerint a Co^{2+} ionok a metán redukálószerrel végzett NO-SCR reakció aktív centrumai lehetnek. Ezért az előzőekben szintetizált SSZ-13 zeolitba ioncsérével kobalt centrumokat vittünk be. Az ioncséréhez a zeolitra $0,1\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ oldatot öntöttünk, majd a szuszpenziót 6 órán át $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on olajfürdőn kevertettük. Érdekeség, hogy az ioncsere folyamatban a kobalt ionok főleg $\text{Co}(\text{OH})^+$ formában kerülnek be a zeolitrácsba. Ennek az az oka, hogy az SSZ-13 zeolitra jellemző nagy Si/Al arány miatt az Al atomok egymástól viszonylag távol helyezkednek el, ezért a zeolitváz egymástól távoli negatív töltéseit az egy pozitív töltésű $\text{Co}(\text{OH})^+$ ionok könnyebben képesek kompenzálni, mint a két pozitív töltésű Co^{2+} ionok. (A $\text{Co}(\text{OH})^+$ ionok a víz Co^{2+} ionokon lejtű heterolitikus disszociációjával keletkeznek: $\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$.)

A SZERKEZET ELLENŐRZÉSE

Miután elkészült a zeolit, porröntgen-diffrakciós méréssel ellenőriztük, hogy valóban a megfelelő (chabazit) szerkezet alakult-e ki. A módszer lényege, hogy a műszerrel a mintáról különböző szögekben visszaverődő röntgensugarak intenzitását mérjük. A minta szerkezetét a mérés során kapott ún. diffraktogramon



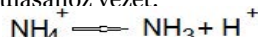
5. ábra Az előállított SSZ-13 zeolitok röntgendiffraktogramjai

megjelenő diffrakciós vonalakkól lehet azonosítani (5. ábra).

Három különböző szintetikus minta diffraktogramját hasonlítottuk össze a természetes chabazitével. A szerkezetek azonosságát, vagyis a szintézis sikerességét az igazolta, hogy a diffrakciós vonalak mindegyike azonos, vagy közel azonos helyen (2θ szögeknél) jelent meg az x tengelyen.

A KATALIZÁTOR ÉLESBEN

Miután megbizonyosodtunk arról, hogy a katalizátorunk szerkezetileg megfelelő, már alig vártuk, hogy bevethessük. Ám a "bevetést" még megelőzte néhány előkészület: a katalizátor előkezelése és a reakcióelegy összeállítása. Az előkezelést $10,2\%$ O_2 -t tartalmazó O_2/He gáz eleggyel végeztük $550\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Az előkezelés célja a zeolit pórusaiban adszorbeált víz eltávolítása, illetve a zeolit savas formájának előállítása volt. Az utóbbi folyamatban a zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló ammónium-ionokat bontjuk el, ami ún. Brønsted-sav centrumok kialakulásához vezet:

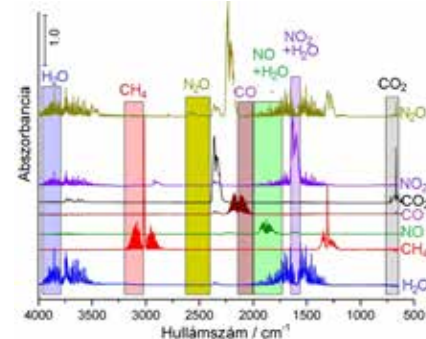


Kísérleteinkben redukálószerként metánt alkalmaztunk. A reagáló elegyünk összetételét tömegáramlás-szabályozó műszerek segítségével úgy állítottuk be, hogy az egyes reaktánsok koncentrációja a következő legyen: CH_4 : $0,4\%$, NO : $0,4\%$, O_2 : $2,0\%$ He vivőgázban. A $2\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ bruttó reakcióegyenlettel leírható NO-SCR reakciót egy átáramlós

mikroreaktorban játszottuk le 100 mg Co,H-SSZ-13 katalizátor jelenlétében. A zeolitikatalizátor működését a $300\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban vizsgáltuk. Az NO átalakulás (konverzió) mértékét a reaktorból kilépő gázelegy összetételének meghatározásával követtük nyomon. Ebben két, a kutatólaborban megismert eszköz: az infravörös spektrométer és a tömegspektrométer volt segítségünkre.

AZ INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

Az infravörös sugárzás tartományában megfigyelhető fényelnyelés (abszorpció) a molekulák rezgésére és forgására vezethető vissza. A hullámszám értékekből, ahol a fényelnyelés bekövetkezik, a molekula minőségére, míg az abszorpció mértékéből a komponens koncentrációjára lehet következtetni. Ennek megfelelően ez a mérés a reaktáns- és termék gázok minőségi és mennyiségi vizsgálatát tette lehetővé. Meg kell jegyezni, hogy infravörös abszorpciós sávot csak akkor kapunk, ha az adott molekulában dipólusmomentum-változás következik be. Így például a gázfázisú



6. ábra. Termékelegy összetételének meghatározása infravörös spektroszkópiai módszerrel.

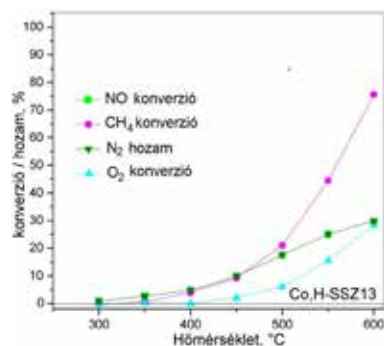
heteronukleáris molekulák (NO , NO_2 , N_2O , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O) karakterisztikus sávjai megjelennek a spektrumban, míg a kétatomos homonukleáris molekulák (O_2 , N_2) gázfázisban nem adnak sávot (6. ábra).

A mérést kalibráció előzte meg, amelyben az adott komponenst ismert

koncentrációban tartalmazó kalibrációs gázeleggyel a kiválasztott elnyelési tartományban numerikus integrálással meghatároztuk a sáv alatti területet. Az így kapott kalibrációs értékek (koncentráció/terület egység) ismeretében azután ki tudtuk számolni a reaktorból kilépő ismeretlen összetételű gázeleggyben az egyes komponensek koncentrációját.

TÖMEGSPEKTROMETRIA

Mivel az N_2 és O_2 gázfázisban infravörös inaktívak, így ezek koncentrációjára a tömegspektrometriás mérésből következtettünk. A tömegspektrométer (MS) működésének lényege, hogy található benne egy ionforrás, amely elektronokat ad le. Erre vezetjük rá a vizsgálandó gázeleggyünket, amelyen a molekulák különböző módon ionizálódnak és/vagy fragmentálódnak (pl.: $CH_4 + e^- = CH_4^+ + 2e^-$ vagy $CH_4^+ + e^- = CH_3^+ + H^0 + e^-$). Ezután az ionok egy analizátorra jutnak, amely meghatározza, hogy milyen tömegszámú (m/z , ahol m a móltömeg, z a töltésszám) részecskék képződtek, amiből vissza lehet következtetni a gázeleggy összetételére.



7. ábra A Co,H-SSZ-13 zeolit katalizátoron a hőmérséklet függvényében kapott konverziós görbék

Az egymást kiegészítő infravörös spektroszkópiai és tömegspektroszkópiai módszerekkel pontosan meg tudjuk határozni, hogy a katalitikus mérés során a reakcióhőmérséklet függvényében milyen összetételű termékeleggy keletkezett, és ebből ki tudjuk számítani a reakcióban fogott reaktánsok átala-

ulásának mértékét, illetve a keletkező termékek hozamát (7. ábra).

A katalitikus mérések eredményeiből megállapítottuk, hogy az NO redukciója metánnal nitrogénre teljesen szelektíven megy végbe (csak N_2 képződik a reakcióban, más nitrogén-oxid nem), míg a metán redukálószerre nézve csak 450°C-ig szelektív a reakció (azaz amíg a metán csak az NO redukciójára fogy). Magasabb hőmérsékleten azonban felgyorsul a metán és az oxigén káros mellékreakciója (a metán égése), s így a redukálószer jelentős fogyása miatt az NO-konverzió már csak kis mértékben tud tovább növekedni.

TAPASZTALATOK, KÖVETKEZTETÉSEK

Az SSZ-13 zeolitunk különleges szerkezetének és az ionszere során létrejött aktív centrumoknak köszönhetően kísérleteinket sikeresen elvégezhetjük. Azt tapasztaltuk, hogy a katalizátorunk a teljes hőmérséklettartományban nitrogénre szelektíven működik, azonban az aktivitásának további fokozása szükséges. Ez több aktív centrum kialakításával, illetve a reagáló molekulák tartózkodási idejének növelésével (a reaktáns elegy áramlási sebességének csökkentésével) minden bizonnyal orvosolható.

Magas hőmérsékleten (450 °C felett) a metán redukálószer káros égési mellékreakciója jelentősen felgyorsul. Ezt okozhatja pl. a minta előállításakor a zeolit pórusaiban visszamaradó ún. vázón kívüli különféle alumínium-oxid képződmények jelenléte, melyek enyhé savval esetleg kioldhatók, illetve kialakulásuk gondosabban kivitelezett zeolitszintézissel megakadályozható.

ÖSSZEFOGLALÁS, KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez alatt a felejthetetlen hét alatt rengeteget tanultunk, és sok új tapasztalattal, élménnyel gazdagodtunk.

Megismerkedhettünk néhány fontosabb műszer működésével, és betekintést nyerhettünk a laboratóriumi munkálatainkba. Mindezekért köszönettel tartozunk témavezetőinknek, Lónyi Ferencnek és Solt Hannának.

Al-Hag Johanna

Földes Ferenc Gimnázium, Miskolc

Kenyeres Éva

Kalocsai Szent István Gimnázium

Témavezetők:

Dr. Solt Hanna, Dr. Lónyi Ferenc

MTA Természettudományi

Kutatóközpont,

Anyag- és Környezetkémiai Intézet



AZ ELEKTROKATALÍZIS ALAPJAI

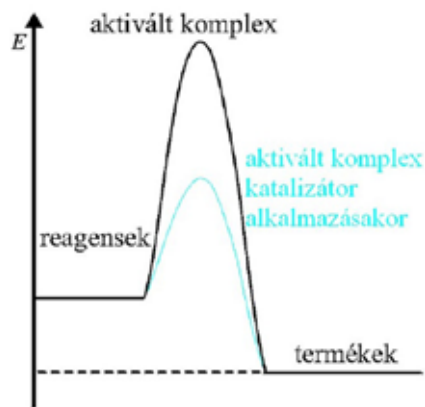


BEVEZETÉS – AZ ELEKTROKÉMIÁRÓL

Az MTA Természettudományi Kutatóközpont által megszervezett kilencedik AKI Kíváncsi Kémikus nyári táborban az elektrokatalízis alapjaival foglalkoztunk, ami egy nagyon izgalmas kutatási témát jelentett számunkra. Először a kutatásunkhoz nélkülözhetetlen alapfogalmakkal, az elektrokémia alapjaival ismerkedtünk meg.

Az elektrokémia a fizikai kémia azon ága, amely az elektromos áram hatására bekövetkező kémiai változásokkal, illetve a kémiai reakciókat kísérő elektromos jelenségekkel foglalkozik. Ezek a változások az elektrokémiai folyamatok, amelyek mind a redoxi reakciók csoportjához tartoznak, hiszen a reakcióban résztvevő elemek oxidációs száma megváltozik. Ezen folyamatok során elektromos és kémiai energia egymásba való átalakulása történik.

Az elektrokémiai kutatásoknak napjainkban fontos szerepe van, számos területen alkalmazzák, ilyen például az energiatermelés és –tárolás, vagy fémek korrózióvédelme.



1. ábra Egy reakció energiadiagramja katalizátorral és nélküle

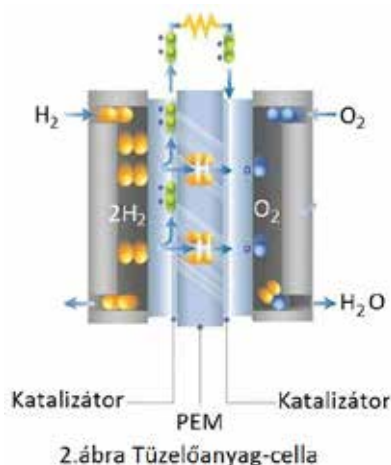
A KATALIZÁTOROKRÓL

A katalizátorok olyan anyagok, melyek úgy növelik meg a reakciósebességet, hogy csökkentik a reakció aktiválási energiáját, így a reakció gyorsabban megy végbe (1. ábra).

A folyamat lejátszódása után a katalizátort változatlan formában kapjuk vissza, emiatt az újabb reakciót segíthet elő. Az elektrokatalizátorok (elektrokémiai folyamatokban résztvevő katalizátorok) rendkívül fontos szerepet játszanak, hiszen nélkülük sok reakció nem is menne végbe.

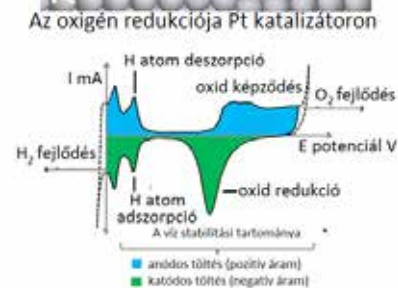
MUNKÁNK CÉLJA

Manapság az emberi tevékenységek által



2. ábra Tüzelőanyag-cella

egyre több energiát használunk fel, hiszen elektromos áram nélkül mai modern életünk szinte elképzelhetetlen lenne. Ennek jó részét fosszilis, azaz nem megújuló energiaforrásokból nyerjük; ide tartozik többek között a kőolaj, a földgáz, a kőszén. A felsorolt anyagokból azonban csak korlátozott készletek állnak rendelkezésünkre, szemben a megújuló energiaforrásokkal, amilyen például a szél-, a víz-, a napenergia és a geotermikus energia. Ezek felhasználásával és megfelelő berendezésekkel jelentős mennyiségű energiát nyerhetünk, amely azonban térben és időben eltérő módon áll rendelkezésünkre, így tárolását és későbbi felhasználását meg kellett oldani. Jelenleg az egyik megoldás erre, hogy a megújuló energiaforrások segítségével termelt elektromos energiát vízbontásra használjuk, az így előállított hidrogént tároljuk, majd később tüzelőanyag-cellákban (2. ábra) visszaalakítjuk elektromos energiává. A



3. ábra A platina katalizátor voltammogramja

tüzelőanyag-cella egy olyan elektrokémiai áramforrás, amelyben az áramtermelő folyamat valamilyen tüzelőanyag (pl. hidrogén) oxidációja.

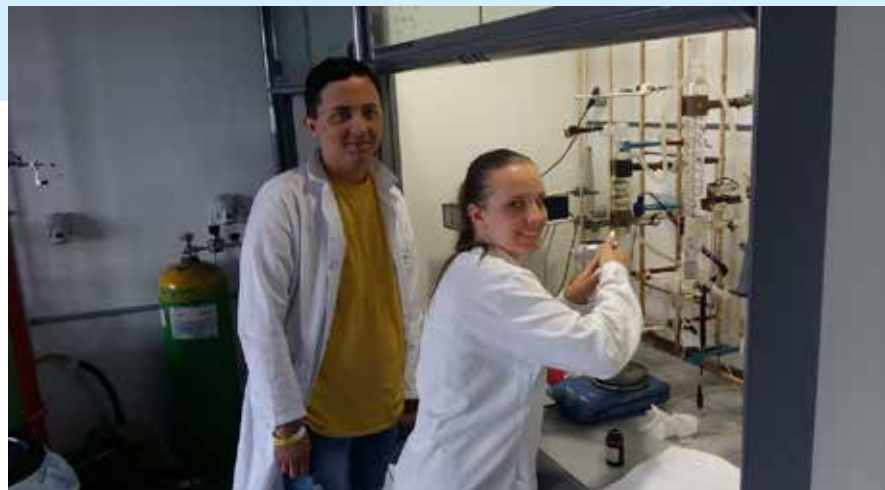
A hidrogén a tüzelőanyag-elemben vízzé oxidálódik, így ez az eszköz teljesen környezetbarát. A laboratóriumban azt vizsgáltuk meg, hogy milyen katalizátorok a legalkalmasabbak ezen reakció elősegítéséhez, és hogyan juthatunk a lehető legtöbb elektromos energiához a hidrogén oxidációjával.

A KUTATÁS

Miután megkaptunk minden szükséges elméleti információt, és balesetvédelmi tájékoztatót is hallottunk, kezdetét vehette kutatásunk. Kísérleteinket egy platina-katalizátor ciklikus voltammetriás viselkedésének tanulmányozásával kezdtük. A platina az elektrokémiában az egyik leg-



4.ábra Elektrokémiai cella



fontosabb katalizátorként használatos fém, hiszen platinafelületen megy végbe legjobban a hidrogén oxidációja (3. ábra) s az oxigén redukciója. Emiatt a platina a legfontosabb elektrokatalizátor. Az elektrokémiai kutatások legfőbb célja, hogy ezt a rendkívül drága nemes fémet más fémmel helyettesítsék.

Az elektrokémiai mérés során három elektródra volt szükségünk: munkaelektrodra, amely maga a vizsgálandó elektród; referenciaelektrodra, amely állandó potenciálú, ehhez hasonlítjuk a munkaelektrod potenciálját; és segédelektrodra, amely az áram vezetéséhez szükséges, és amelyen lejátszódik a munkaelektrodéval ellentétes elektródfolyamat. Mindhárom elektród kénsavoldatba került, amibe argon gázt buborékolattunk (4. ábra).

A mérést analóg és digitális potenciosztát (az elektródpotenciál szabályozására használatos műszer) segítségével is elvégeztük. Érdekes volt összehasonlítani a régi s a ma használatos műszereket (5. ábra).

SZÉNHORDOZÓS PLATINAKATALIZÁTOR VIZSGÁLATA, MÓDOSÍTÁSA MOLIBDÉNNEL

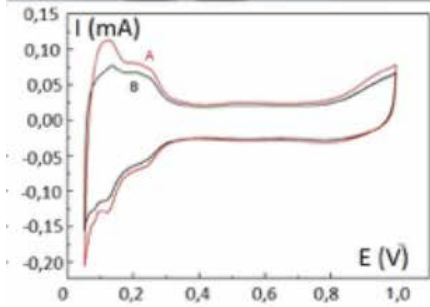
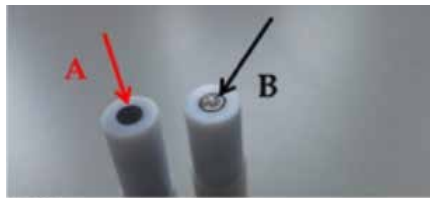
Méréseinket ezután egy szénhordozós platina katalizátor segítségével folytattuk. A kísérletet a katalizátor előkészítésével



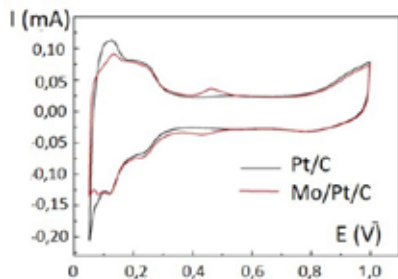
5.ábra Potenciosztátok

kezdtük. Összekevertünk 2 mg 20 m/m% platínát és 80 m/m% aktív szénen 2 ml vízzel, izopropanollal és Nafion oldattal. Ezekből szuszpenziót készítettünk ultrahangos rázató segítségével majd a szuszpenziót üvegszén elektródra pipettáztuk, végül pedig fél óráig száradni hagytuk. A vizsgálatot még izgalmasabbá tette, hogy a 6. ábrán B-vel jelölt elektródon levő cseppben lett egy levegőbuborék, amelynek köszönhetően különböző módon száradt meg a két elektród felülete. A két cseppentés voltammogramjának összehasonlítása azt mutatta, hogy a B elektródon kisebb a hidrogénre jellemző deszorpció csúcs, vagyis a mért áramerősség kb. 0,025 mA-rel kisebb, mint a hibátlanul elkészített A elektródon (6. ábra).

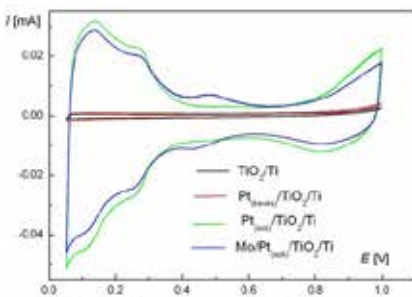
A fenti módszerrel kapott katalizátort ezután módosítottuk molibdénnel úgy, hogy $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oldatba mártottuk az elektródot nagyjából 5 pernyi idő-



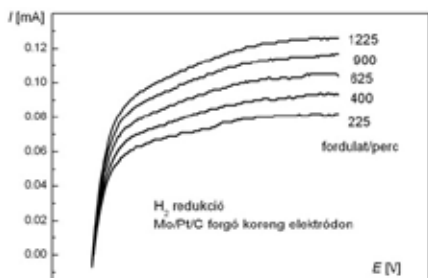
6. ábra A szénhordozós Pt katalizátor voltammogramja



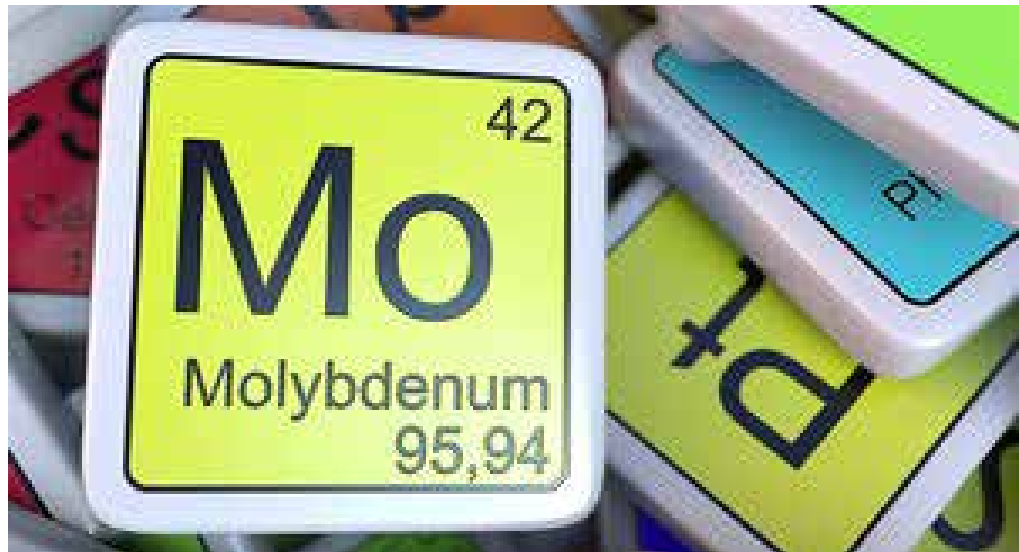
7. ábra Molibdénal módosított szénhordozós Pt katalizátor voltammogramja



8. ábra Platinával és molibdénal módosított forgó titán elektród voltammogramja



9. ábra Hidrogén oxidációja forgó titán elektródon



tartamra. A méréseink során kapott voltammogram azt mutatta (7. ábra), hogy a platina felületére molibdén vált ki, hiszen megfigyelhető a molibdén jellegzetes csúcsa.

FORGÓ TITÁN ELEKTROD MÓDOSÍTÁSA PLATINÁVAL ÉS MOLIBDÉNNEL

A forgó titán elektródra H_2PtCl_6 oldatból platinát, majd $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ oldatból molibdént választottunk ki. A platinaleválasztást először elektromos áram használata nélkül végeztük, ekkor kis mennyiségű platina vált le az elektródra, majd áram hatására megfelelő mennyiségű fém vált le, amelyet a voltammogram is jól mutat, megjelent a platínára jellemző hidrogén-deszorpciós csúcs (8. ábra).

A molibdén leválása is megtörtént, a molibdén jellegzetes csúcsa is megfigyelhető a voltammogramon. Ezután ugyan ezen az elektródon a hidrogén oxidációját mértük úgy, hogy forgó korong elektródot alkalmaztunk (9. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy minél nagyobb a fordulatszám, annál nagyobb a mért áram.

ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatótáborban **platinával és molibdénal** mint lehetséges elektrokatalizátorokkal foglalkoztunk. Az MTA Anyag- és Környezatkémiai

Intézetében eltöltött egyhetes kutatómunkánk során rengeteg mérési módszert, laboratóriumi eszközt, eljárást ismertünk meg, sokat tanultunk az elektrokatalízisről, új tapasztalatokat szereztünk, és érdekes emberekkel találkoztunk. Nagyon jól éreztük magunkat az intézetben, egy örök élmény marad számunkra a tábor.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondunk témavezetőinknek, Bakos Istvánnak és Vass Ádámnak, akik bevezettek minket az elektrokémia csodálatos világába, és így bepillantást nyerhettünk az aktuális elektrokémiai kutatásokba. Örülünk, hogy megismerhettük az MTA Természettudományi Kutatóközpontjának életét, és eltölthettünk egy felejthetetlen hetet Budapesten.

Engel Botond

Bolyai Farkas Elméleti Líceum,
Marosvásárhely

Veres Eszter Vivien

Zrínyi Ilona Gimnázium és Kollégium,
Nyíregyháza

Témavezetők: Dr. Bakos István, Vass Ádám

MTA Természettudományi

Kutatóközpont,

Anyag- és Környezatkémiai Intézet

A lágy tojás titka

Összetett reakciók iránya és a hőmérséklet

A kémiai reakcióknak nem csupán a sebessége, hanem számos esetben az iránya is megváltozik a hőmérséklet hatására, azaz különböző hőmérsékleteken különböző termékek keletkeznek. A legközönségesebb példa – bár a benne szereplő kémiai reakciók rendkívül bonyolultak -- a szárnyasok tojásainak viselkedése a hőmérséklet függvényében.



Mindenki tudja, hogy a lágy tojást úgy készítik, hogy az éptyúktójást forrásban lévő (100 °C hőmérsékletű) vízbe teszik – vigyázva, hogy a tojás héja ne repedjen meg – és négy perc múlva kivesszük, azt evésre alkalmas, kellemes hőmérsékletre hűtik, majd a tojást feltörik és pohárba öntik. A kemény tojás hasonlóképpen készül, de a főzési idő legalább hat perc. Ebben az esetben nem a reakció hőmérséklete, hanem a tartama okoz lényeges különbségeket a termékek minőségében és mennyiségében.

Meglepő, hogy sok helyen – elsősorban Angliában – az éttermekben úgy lehet kapni a négyperces tojást, hogy azt egy tartályból veszik ki, és ha egy órával később rendelünk ismét négyperces tojást, akkor azt megint azonnal megkap-

juk, és pedig ugyanabból a tartályból. A magyarázat egyszerű: jónéhány tojást főznek a szokásos módon 100 °C hőmérsékletű vízben, majd négy perc múlva gyorsan 60 °C-ra hűtik, és így órákon keresztül „négyperces” marad, mert ezen a hőmérsékleten nem játszódnak le további, a tojás keményedésére vezető reakciók.

KELTETÉS-KÉMIA

A tojások keltetésekor rendkívül bonyolult reakciók serege játszódik le, melynek eredményeképpen kikelnek a szárnyasok csibéi. A különböző szárnyasok esetében a keltetési idő lényegesen különböző lehet, ami összefüggésben van a tojás tömegével is [1]. A tyúktójás esetében a keltetési idő 21 nap, a strucctojás esetében pedig ennek éppen kétszerese: 42 nap. A keltetési hőmérsékletben nincs lényeges különbség,

37 °C körüli. Minden esetben fontos viszont, hogy a tojások a keltetés ideje alatt elegendő levegőhöz jussanak, mert az oxigén lényeges szerepet játszik az embriók fejlődésében. Ha a tojás túlságosan hosszú ideig állt a keltetés előtt, vagy esetleg bakteriális fertőzést kapott, akkor a

Még a látszólag

nagyon egyszerű

kémiai reakciók is

bonyolult módon, igen

sok lépésben mennek végbe

keltetés nem ép csibéhez, hanem romlott, megzápult tojáshoz vezet. Hasonlóképpen természetlenné teszi a tojást, ha akár csak néhány percig magasabb hőmérsékleten tartjuk, majd lehűtjük. Ilyenkor ugyanis olyan kémiai folyamatok játszódnak le, melyek hatására irreverzibilis (vissza nem fordítható) változások következnek be a tojások alkotórészeinek, különösen a szik-jének – sárgájának -- rendkívül bonyolult belső szerkezetében.

A KÉMIAI REAKCIÓK MECHANIZMUSA ÉS SEBESSÉGE

Az a tény, hogy a kémiai reakciók iránya, azaz a reakciótermékek kémiai összetétele **függ a hőmérséklettől, minden bizonynyal oka a mikrohullámú aktiváláskor észlelt jelenségeknek is. 1986-ban észlel-**

alakult ki teljesen egyértelműen bizonyított oka.

A legvalószínűbb magyarázat az, hogy a kémiai reakciók, még a látszólag nagyon egyszerűek is, igen sok lépésben mennek végbe, bonyolult a mechanizmusuk. A reaktánsok és a termékek ismeretében a következőképpen juthatunk el az elemi reakciók teljes halmazához: minden olyan reakciót fel kell írunk, amelyben egy, két, de legfeljebb három részecske vesz részt. Sőt, egyszerűsíthetünk azzal, hogy csak az uni- és a bimolekulás reakciókat vesszük figyelembe, mert a termolekulás lépések -- a hármas ütközések nyomán létrejövő reakciók -- valószínűsége igen kicsi. (A teljes mechanizmusban persze ezektől sem tekinthetünk el.) Az elemi reakciók felírásakor tekintettel kell lennünk a *mikroszkópiai reverzibilitás* elvére, amely szerint az elemi reakció mindkét irányban

A teljes mechanizmusban tehát 10 elemi reakcióval kell számolnunk, azonban a reakció sebességét mindössze négy állandó segítségével írhatjuk le:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_4 \frac{\left\{ \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{H}_2][\text{Br}_2] \right\}^{1/2}}{1 + \frac{k_{-4}[\text{HBr}]}{k_5[\text{H}_2]}}$$

A víz képződésének teljes mechanizmusa hidrogénből és oxigénből 30 reverzibilis reakcióval, tehát összesen 60 elemi reakció sebességi állandójával írható le, melyekből jelenleg csak alig tucatnyinak ismeretes az értéke. A valós, mérhető, sebességi egyenlet felírásához azonban ennyi is elegendő. Még meglepőbb, hogy olyan bonyolult reakció esetében, mint a **térfogatos analitikából jól ismert oxalát**

permanganátos oxidációja, amelyben ezernyi lehetséges elemi reakcióval kellene számolnunk, a reakció sebessége és annak a reaktánsok koncentrációjától való függése egyszerűen leírható.

Ennek a helyzetnek az oka az elemi lépések sebességi állandóinak, illetve azok aktiválási entalpiájának lényeges különbsége. A mikrohullámú besugárzás esetében, bár igen kicsiny (10^{-4} ml) térfogatban, a hőmérséklet – természetesen csak rövid ideig – akár az 1000 °C-ot is meghaladhatja. Ebben a kis térfogatban azután beindulhatnak a nagy aktiválási entalpia miatt az oldat tömegében nem lejátszódó reakciók, melyek következtében makroszkópikus változások is létrejöhetnek.

Beck Mihály

1929-2017

Az írás megjelent a magazin 5. számában 2011-ben



Hivatkozások

[1] Bogenfürst Ferenc: A keltetés kézikönyve, Gazda Kiadó, 2004.

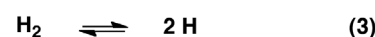
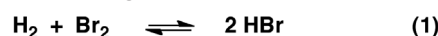
[2] Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L. and Rousell, J. Tetrahedron Letters 27, 279 (1986)



ték először [2], hogy a mikrohullámú besugárzás hatására jóval nagyobb mértékben megnő az oldatokban lejátszódó kémiai reakciók sebessége, mint azt a besugárzás hatására megnövekedett hőmérséklet indokolná. Ezt követően sok kutató foglalkozott -- elsősorban szerves -- kémiai reakciók mikrohullámú aktiválásával. Hamarosan kiderült, hogy nem csupán a reakciók sebessége nőtt meg a hőmérséklet növekedéséből következőnél lényegesen nagyobb mértékben, hanem a reakciótermékek eloszlása is megváltozott, sokszor olyan termékek is keletkeztek, amelyek a termikus kezeléskor egyáltalán nem képződtek. Ennek a rendkívül érdekes és fontos jelenségnek még nem

lejátszódik, bár az oda- és a visszareakció sebessége között igen nagy különbségek is lehetnek. Fontos elv a reakciók kiválogatásában, hogy egyetlen elemi lépésben nem kerülhet sor több kémiai történéssre, mint kettőnél több kötés felszakadására és képződésére.

A HBr képződésének teljes mechanizmusa hidrogénből és brómból a következő:



Munkatársaink

Rovatvezetők

Héja László (kémia a biológiában)
Lopata Antal (kémiai informatika)
Paszternák András (Re-Akción)
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

Tördelés-képszerkesztés: Horák Ferenc

Szakmai tanácsadó: Gózon Ákos

Honlap: www.kemiaipanorama.hu

