

Kémiai PANORÁMA

16. szám

MESTERSÉGES FOTOSZINTÉZIS

Többet a napfényből

A HIDROGÉN FÉMES FÁZISA

Szilárd hidrogén?

VESEKŐ ÉS VIZELET PH

A fájdalmas kövek

KLÍMAVÁLTOZÁS

Az emberi tevékenység hatása a klímára

POLIMEREK

Az óriásmolekulák csodálatos világa

HOGYAN ÉPÜL FEL A SEJTMEMBRÁN?

EGYSZERŰ MODELLEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

PAUL DIRAC ÉS A POZITRON

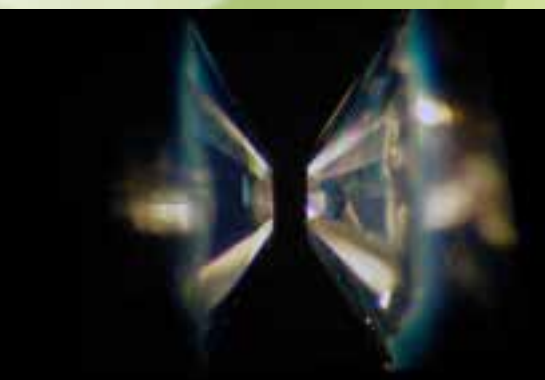
Pozitron emissziós tomográfia



TARTALOMJEGYZÉK



5-9 Többet kihozni a napfényből
Mesterséges fotoszintézis
Nemes László

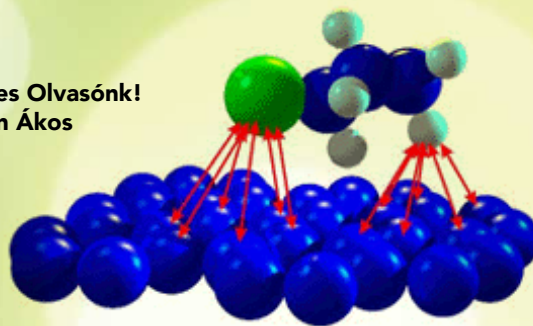


10-12 Szupravezető és a jövő
A hidrogén fémes fázisa
Simonyi Miklós

13-15 Fájdalmas kövek
Vesekő és vizelet
Berényi Mihály

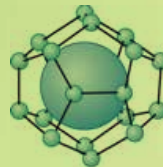


4. Kedves Olvasónk!
Gózon Ákos



16-21

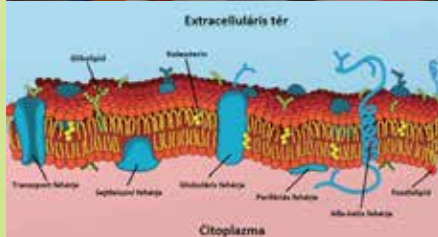
Klímaváltozás II
Az emberi tevékenység
hatása a klímára
Pálinkás Gábor



22. A nyolcadik táborozás
AKI Kíváncsi Kémikus kutató-
tábor
Lendvayné Győriék Gabriella

23-25 Polimerek a
kutatótáborban
Az óriásmolekulák csodálatos világa
Czakó Áron – Valtner Tamás





26-29 Egyszerű modellek előállítása és vizsgálata a kutatótáborban
Hogyan épül fel a sejtmembrán? **Balbisi Mirjam - Marozsák Tóbiás**

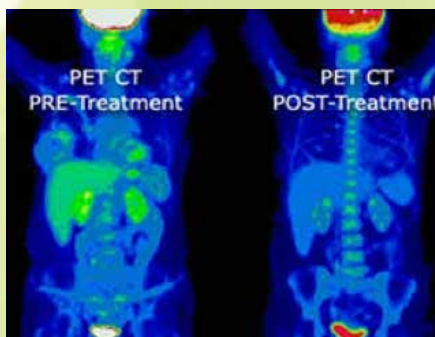
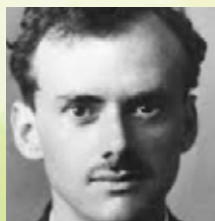
30-32 Alkotás számítógéppel a kutatótáborban
Gyógyszermolekula tervezése **Nyariki Noel**



33. Kémia röviden
A szerkesztőség

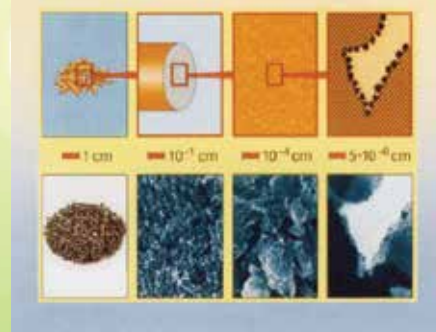
34-37 Elméleti fizikától a gyógyításig

Paul Dirac és a pozitron
Ménes András



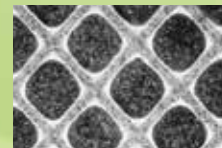
38 Búcsúzunk szerzőnktől

Kalló Dénes professzorra emlékezünk (A Szerkesztők)



39-43 Szokatlan

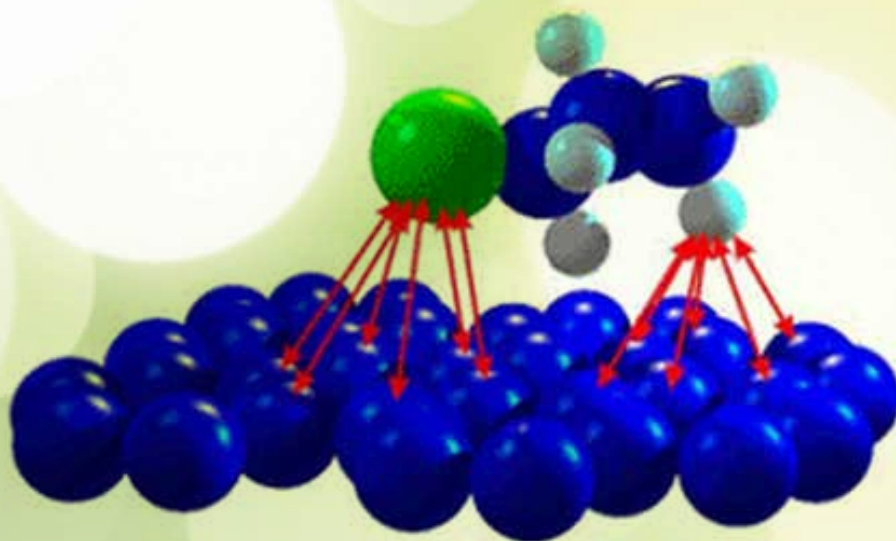
kölcsönhatások
Katalízis szilárd felületen
Kalló Dénes



44-45 Gyógyító molekulák növényekben
Páfrányfenyő **Kőszegi Lídia**



44-45



Kedves Olvasónk!

Nem először írunk ezen a helyen arról, hogy a kémiának milyen gyakorlati haszna lehet az életben. Akár komoly, váratlan szituációban – akár ugyancsak váratlanul, de játékos helyzetben.

Egy gimnazista társaságban hallottam, így a nyár közeledtével az alábbi történetet – ami úgy tűnhet, belátom, mint egy tanmese, pedig igaz. Egy baráti társaság tagjai beneveztek egy olyan szellemi kalandtúrára, ahol a győztes csapat jutalma egy igen értékes külföldi utazás volt. A kiírók előre jelezték, hogy elméleti és gyakorlati erőpróbákra egyaránt számítaniuk kell a csapatoknak. A mi „hőseink” el is kezdtek hát erőnlétilag felkészülni: futni, sziklát mászni, sátorban éjszakázni. S ezzel párhuzamosan, a remélt siker érdekében, általános műveltségi feladványokkal trenírozni az elméjüket. Megoldottak vagy száz IQ-tesztet, sok-sok oldalnyi gondolkoztató matematikapéldát, helyesírási feladatlapokat, tanultak vers-memoritereket és böngésztek földrajzi atlaszokat.

Aztán elérkezett a várva várt verseny. A szabadtéren, forgószínpadszerűen rendezett fordulón szépen haladtak előre, ügyesen és eredményesen vették az akadályokat, míg végül elérkeztek a döntőhöz: a két legjobban szereplő társaság mindent eldöntő szóháborújához. A játék a számháborúhoz volt hasonlatos, csak hogy nem négyjegyű számokat, hanem tízbetűs értelmes szavak összekevert betűit kellett leolvasniuk az ellenfél fejéről, s az nyert, aki előbb felismerte valamennyi megoldandó szót.

Hát, ezen banánhéjon csúszott el történetünk csapata: *pócsadrozi...*

Bezzeg, ha csak egyszer is átlapozták volna a felkészüléskor a kémia tankönyvet – vagy akár a Kémiai Panorámát... Most ők utaznának.

Kedves Olvasónk vajon rájött volna a megoldásra ott, a bokor mögött térdelve?

A Szerkesztőség

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.





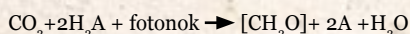
Mesterséges fotoszintézis

Napjainkban több fizikai és fizikai-kémiai módszer fejlesztése folyik, amelyekkel talán már a közeljövőben megvalósul hatékony fényhasznosítást lehetővé tévő eljárás kidolgozása hidrogén ill. más energiahordozó egyszerű molekulák előállítására.

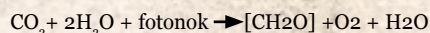
HOGYAN MŰKÖDIK A TERMÉSZETES FOTOSZINTÉZIS?

Az úgynevezett fotoautotróp szervezetek, a növények, a legtöbb algafajta és a cianobaktériumok képesek a levegőből széndioxidot felvenni és napfény segítségével vízből és széndioxidból szénhidrát molekulákat előállítani, ennek során pedig molekuláris oxigént termelni. Ez a szénmegkötési folyamat endoterm, azaz energiát igényel, amit a napfény fotonjai szolgáltatnak.

A fotoszintézis általános egyenletét elsőként Cornelius van Niel (1897-1985) írta le:



ahol A oxidált elektrondonor molekulát, $[\text{CH}_2\text{O}]$ pedig egy általános szénhidrát molekulát jelöl. A fenti egyenletben oxigén az elektrondonor, ezért a konkrét egyenlet az alábbi:



Az egyenlet tehát azt jelzi, hogy a fotokémiai reakció során víz és széndioxid molekulákból szénhidrátok és szabad oxigén keletkezik.

A fotoszintetikus folyamat alapvetően két lépésből áll, az első, fotokémiai reakcióban a fotonok energiájának felhasználásával ATP (adenozin trifoszfát) és NADPH (nikotinamid adenin dinukleotid foszfát) keletkezik, a második (sötét, azaz fényt

Napjainkra igen jellemző a világ energiaellátásának égető szükségessége. Már számos kutatás irányult a természetes fotoszintézis titkainak megfejtésére, de kémiai módszerekkel megvalósítani azt a módot, ahogyan a növények, egyes algák és baktériumok széndioxidból vízből napfény segítségével szerves molekulákat és oxigént állítanak elő, eddig még nem sikerült.



nem igénylő) lépésben pedig ezek a termékek elvégzik a széndioxid megkötését és redukcióját. Az első lépésben a növények kloroplaszt organelláiban (fehérje tartalmú részecskéiben) található mikroszkopikus lamellaszerkezetekben, a tilakoidokban zajlanak le a fotokémiai reakciók. A tilakoidoknak kétféle formája van a növényi sejtekben, a finoman lamellás sztróma tilakoid és a tömörebb szerkezetű gránulum. A tilakoidok tartalmazzák a klorofillt (azt a növényi festékanyagot,

amely lehetővé teszi a napsugárzás fotonjainak abszorpcióját) és karotinoidokat. A második, "sötét" lépés már a kloroplaszt részecskék belsejében található folyadékban, a sztrómában zajlik le. A sztrómában halad előre a három lépéses Calvin (pontosabban Calvin-Benson-Bassham) ciklus, amelynek során az ATP és az NADPH molekulák elvégzik a széndioxid redukcióját és létrehozzák a glicerinaldehid-3-foszfátot. A fotokémiai reakció kiváltására a napfény látható tar-

A TUDOMÁNYTERÜLET NOBEL-DÍJASAI

Mielőtt rátérnénk néhány mesterséges fotoszintetikus (a továbbiakban MFSz) eljárás vázlatos ismertetésére, említsük meg azokat a kutatókat és kutatókat, akik a természetes fotoszintézissel kapcsolatos munkájukért kémiai Nobel-díjat kaptak.

Richard Martin Willstätter, 1915:

növényi festékek, főként a klorofill kutatásáért, a klorofill-a és klorofill-b megkülönböztetéséért,



Hans Fischer, 1930:

a hemoglobin és a klorofill szerkezetének felderítéséért és a hemin szintéziséért,



Paul Karrer, 1937:

a karotinoidok, flavinok és az A és B2 vitamin kutatásáért,



Richard Kuhn, 1938:

karotinoidok és egyes vitaminok kutatásáért,



Melvin Calvin, 1961:

a széndioxid fotoszintetikus asszimilációjának kutatásáért,



Robert Burns Woodward, 1965:

B12-vitamin, a tetraciklinek és a klorofill szintézisének kidolgozásáért,



Peter Mitchell, 1978:

Az ATP bioszintézisének magyarázatáért a kémiai-ozmotikus elmélettel,



Hartmut Michel,

Robert Huber és

Johannes

Deisenhofer: 1988:

a bakteriális fotoszintetikus reakcióközpont 3-dimenziós szerkezetének felderítéséért,



Rudolph Marcus, 1992:

az electron-transzfer folyamatok elméletének kidolgozásáért kémiai rendszerekben,



Paul D. Boyer és John E.

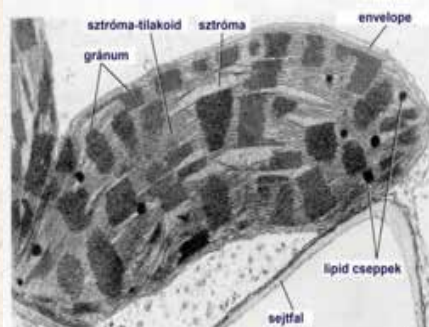
Walker, 1997:

az ATP szintézis alapjául szolgáló enzimátikus folyamatok felderítéséért.

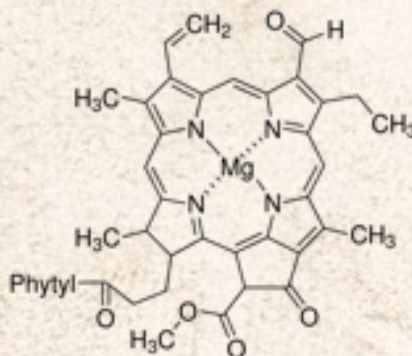
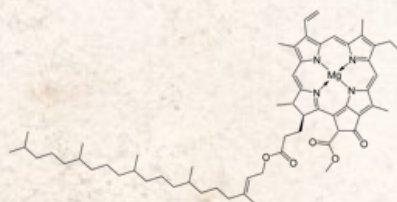
A fenti tudományos eredmények alapján ma már a természetes fotoszintézis kémiai illetve fizikai-kémiai folyamatait lényegében ismerjük.

tományú fotonjai (a 400 és 700 nm körüli tartományokban) alkalmasak.

A természetes fotoszintézisben több katalizátor tulajdonságú (fehérje) molekula is szerepet játszik, pl. a dehidrogenáz enzim.

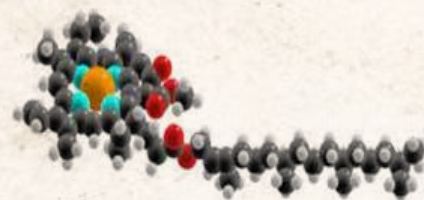


A kloroplaszt (vagy kloroplasztisz) szerkezete.



A négy pirrolgyűrűből álló porfirin-vázhoz hosszú fitil oldallánc kapcsolódik ami a fotoszintézis-komplex fehérje-alegységeibe való beépülést biztosítja

A klorofill-a és klorofill-b molekulák szerkezete csak egyetlen csoportban tér el: az előbbi metil csoportot az utóbbi formil csoportot tartalmaz a jobb felső pirrolgyűrűn. Térkitöltő modellen a klorofill-a a jobb oldali képen látható.

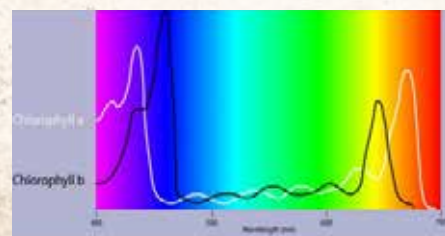


Az ábrán sárga színnel jelöltük a porfirin-gyűrűben a központi Mg²⁺ iont, kézzel a nitrogénatomokat és pirossal oxigénatomokat, míg a fehérek hidrogének és a feketék szénatomok. A magnézium ion komplex kötésben nitrogénekhez kapcsolódik.

A klorofill-a mintegy háromszor nagyobb mennyiségben található a növényekben, mint a klorofill-b. Az állati szervezetek többségében a vér oxigénfelvételéért felelős porfirin-vázú hemoglobin található, amelynek központi komplex kötésében vas atom van, nem magnézium.

Mindkét klorofill 400 és 450 nm, illetve 650 és 700 nm között nyeli el a látható fényt, azaz a kék és vörös színek tartományában. A klorofill-a és a klorofill-b spektruma kissé eltérő, amint azt a következő ábra mutatja.

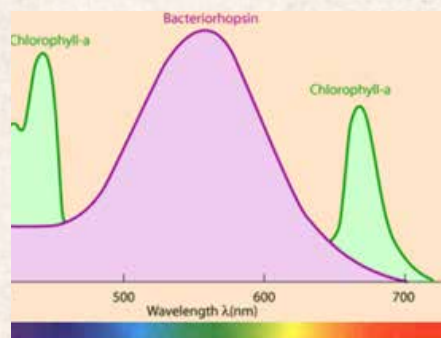
”
A mesterséges fotoszintetikus módszerek nagy hatékonyságot céloznak meg
”



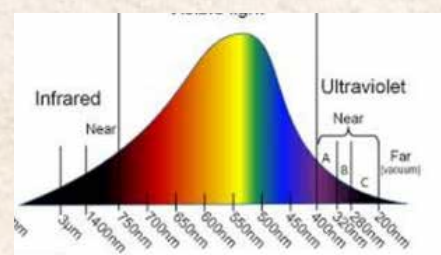
A klorofill-a és klorofill-b látható színeképei



A klorofillra épülő fotoszintézis nem hasznosítja a napfény zöld fényét, továbbá közeli és középső infravörös tartományát. Fotoszintetizáló baktériumok (un. archeák) bakteriorodopszint tartalmaznak, ami nagyon hasonló az állati szervezetek látást lehetővé tevő pigmentjeihez pl. az emberi szemben található látóbíborhoz. A bakteriorodopszin színképe mutatja, hogy elsősorban a napfény zöld tartományát nyeli el, azaz tulajdonképpen jóval hatékonyabb, mint a klorofill, hiszen a napfény a látható tartományban a zöld fényt sugározza a legintenzívebben (lásd a napfény emissziós színképét)



A bakteriorodopszin és a klorofill fotoszintetikus aktivitási színképtartományai



A napfény emissziós színképének burkológörbéje az ultraibolya (Ultraviolet) és infravörös (Infrared) tartományokban. Középen a látható fény tartománya (Visible light)

A bakteriorodopszin protonpumpaként működik, ez a folyamat nem jár széndioxid-megkötéssel és oxygen-fejlődéssel, de ugyanúgy alkalmas fotonok energiájának kémiai energiává való átalakítására, mint a magasabb rendű növények fotoszintézise.

Növényekben a fotoszintézist protein alegységekből felépülő, membránba ágyazott komplexek végzik, amelyek a klorofilok mellett karotinoidekat is tartalmaznak. Közöttük a fény gerjesztési energiájának átadása a komplex működését segíti. A karotinoidek szerepe kettős: egyrészt a fény abszorpcióját kiterjesztik 500 nm-es hullámhossz felé, ezáltal növelve az elnyelt fényenergiát, másrészt védelmet biztosítanak az erős fény degradáló hatásával szemben. Az alábbi ábrán bemutatjuk spenót fotoszintézist végző komplexének 2,72 Å felbontású szerkezetét (Nature 428, 287-292, 2004).

A természetes fotoszintézis szolgál évmilliárdok óta a földi élethez alkalmas körülmények kialakítására, a biomassza és a légköri oxigén létrehozására. A fotoszintézis tehát az élet alapja. A nappól érkező fotonok mennyiségét molban szokás mérni, egy mol napfényben 6.022 x 10²³ foton van. Egy m² felületre naponta 10 - 120 mólnyi foton érkezik. Hollandiában a napi fotonflux 40 mol/m² körül van.. Mindazonáltal a fotoszintézis

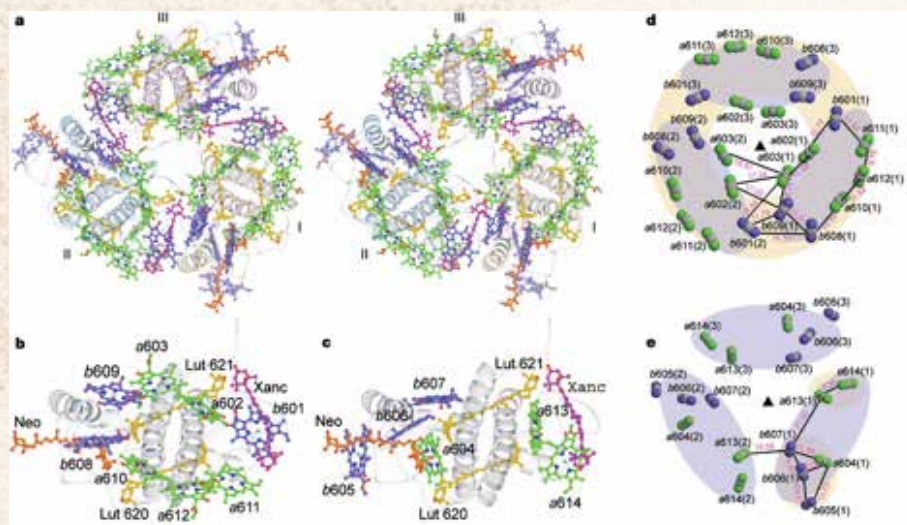
Giacomo Luigi Ciamician



G. Ciamician

Giacomo Ciamician arcképe

a: sztereoábra mutatja a pigmentek elhelyezkedését a fotoszintézis-komplex trimerjében a membránra merőleges irányból a sztroma oldaláról, a monomereket I-III római számok jelzik, a klorofill fitil láncra nincs feltüntetve az áttekinthetőség kedvéért; zöld @ klorofill-a, kék @ klorofill-b, sárga @ lutein, narancs @ neoxantin, lila @ xantofilok; b, c: a pigmentek egy monomerben a sztroma oldaláról és az ellenkező irányból; d és e: két N atom közötti Mg atommal jelölt klorofilok elhelyezkedése a komplex trimerben a sztromából és az arra szemközti nézetben, a N atomokat összekötő vonalak a gerjesztési energia átadásának irányát jelzik.





hatékonysága nem túl nagy, a természet növények a rájuk eső napenergiának mindössze kb. 1%-át alakítják át szénhidrátokká, egyes algák és baktériumok képesek elérni az 5-10%-s hatékonyságot. A mesterséges fotoszintetikus módszerek ennél jóval nagyobb hatékonyságot céloznak meg, akár 40 %-ot is.

A mesterséges fotoszintézis témájában elsőként Giacomo Luigi Ciamician (1857-1922) fotokémikus nevét kell említsük.

1912-ben Ciamician egy előadásban indítványozta a világon elsőként, hogy a fosszilis üzemanyagok felhasználásáról át kell térni a napenergia fotokémiai módszerekkel történő hasznosítására. Ebben lehetőséget látott a gazdag északi és a szegény déli féltéke közötti szakadék áthidalására és megjósolta, hogy a szénről a napenergiára való áttérés nem gátolja majd az emberiség fejlődését és boldogulását.

Az MFSz eljárások túlnyomó többsége a víz fotokatalitikus bontását végzi napenergia felhasználásával hidrogén előállítás céljából. A molekuláris hidrogén, mint energiahordozó kiküszöböli a fosszilis üzemanyagok ismert hátrányait. Más módszerek fotokémiai széndioxid redukciót alkalmaznak vagy fotoszintetikus mikroorganizmusokat használnak bioüzemanyagok előállítására. A MFSz módszerek alapvetően négy fázisból állnak, ezek hasonlóak a természetes folyamatokhoz. Az 1. lépésben 'antenna' molekulák koncentrálik a fotonok energiáját reakcióközpontokba, a 2. lépésben az abszorbeált fotonok pozitív töltésű "lyukakat" és elektronokat hoznak létre, a 3.

lépésben a pozitív töltések katalitikus úton hasítják a vizet protonokra és oxigénre, míg a 4. lépésben a már keltett elektronok kombinálódnak a protonokkal ill. széndioxiddal hidrogénné ill. szénalappú energiahordozó molekulákká.

A hidrogénmolekula remek 'üzemanyag', de gázállapotú, ezért a szokványos tárolási módszerekkel nem kezelhető és nagyon robbanékony. Előnyösebb nagyobb molekulájú üzemanyagokat előállítani MFSz módszerekkel. Ilyenek pl. a metán, a szénmonoxid és a metil alkohol.

Néhány MFSz módszert röviden jellemzünk, az érdeklődő olvasó gazdag anyagot találhat a világhálón.

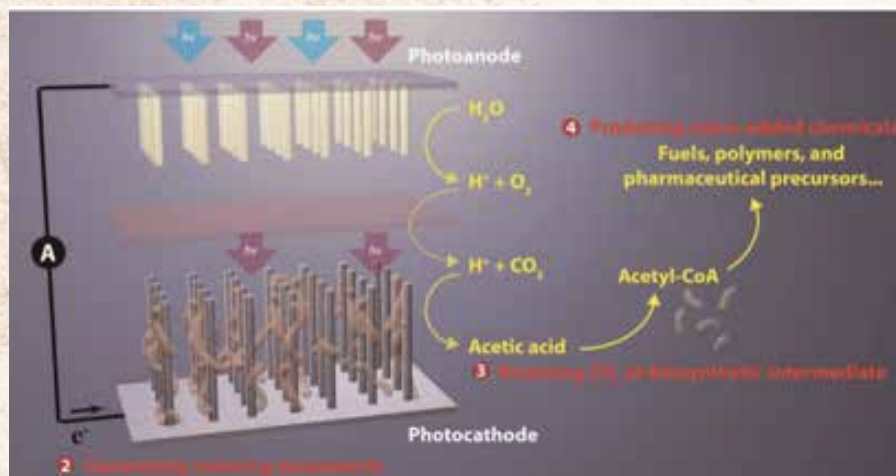
Peydon Yang kutató vegyész a Berkeley Egyetemen a közelmúltban dolgozott ki egy hibrid félvezető/mikrobiológiai laboratóriumi eljárást 'szintetikus levél'

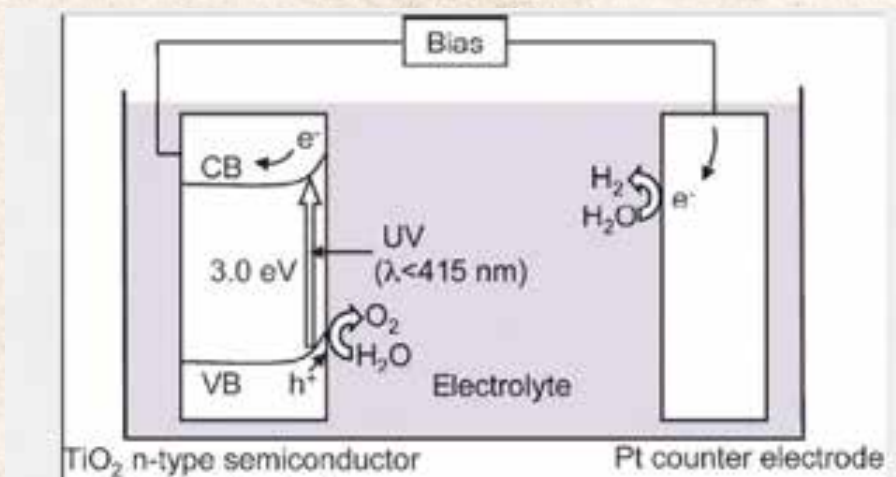
előállítására, azaz szintetikus fotoszintézis céljaira. A módszer abból áll, hogy a néhány cm^2 felületű szilícium félvezető lapkára baktériumokat telepít, majd ezt a 'szintetikus levelet' vízbe meríti, a vízbe széndioxidot vezet és az egészet napfénynek teszi ki. A szilícium fotoeffektusok révén elektronokat bocsát ki. A baktériumok arra használják az elektronokat, hogy a széndioxidot redukálják különböző fűtőanyag molekulákká. Egy másik félvezető felületen a víz oxidálódik molekuláris oxigénné. Néhány óra vagy nap elteltével a termékek összegyűjthetők. Ezzel a módszerrel sikerült pl. butanolt, acetátokat vagy polimereket előállítani. A módszer hatékonysága kb. 0.4%, ami durván megfelel a természetes fotoszintézis hatékonyságának. A módszer folyamatábrája az alábbi ábrán látható:

A módszer más formában is használható, olyan baktériumok segítségével, amelyek a vízhasításból származó hidrogénnel redukálják a széndioxidot és metánt állítanak elő. Ennek a folyamatnak a hatékonysága elérheti a 10%-ot is.

Az un. fotokatalitikus vízhasítás módszereivel igen sokan foglalkoztak már. Úttörő volt ezen a téren A. Fujishima és K. Honda munkája, amit 1972-ben publikáltak. Eljárásuk a víz fotokatalitikus bontását TiO_2 elektród alkalmazásával végezték. Az eljárás lényege, hogy a félvezető (TiO_2) vegyérték illetve vezetési elektron-

A Yang-féle mesterséges fotoszintézis folyamat sémája





A Honda-Fujishima módszer vázlatos diagramja



A Solar Army diákjelöltjeinek képzése

Harry Gray professzor a kaliforniai CalTech Egyetemen szervezi az un. Solar Army (Napsugár Hadtest) projektet. Ennek az egyik fő célkitűzése hogy a periódusos rendszer fémes és félfémes elemeinek véletlenszerű kombinációival olyan nanoszerkezetű katalizátor anyagokat találjon, amelyek fémkomponensei olcsók, bőségesen hozzáférhetőek és kiemelkedően hatékonyak a fotolitikus vízhasításban. Tekintve, hogy az ilyen elemkombinációk száma csillagászati nagyságú, a keresési folyamatba bevonják a középiskolai és egyetemi diákokat is. Ezt nevezik 'Solar Army'-nak.

Nemes László

energia-sávjai közötti energiakülönbséget fotonok abszorpciójával hidalják át. Ennek eredményeként a vegyértéksávban pozitív töltésű 'lyukak' keletkeznek, ahonnan elektronok gerjesztődnek a vezetési sávba. Ezek a szabad elektron/lyuk párok végzik el a vízbontás redoxreakcióit.

Nem említettük eddig a katalizátorok szerepét a mesterséges fotoszintézisben, és az elektrokémiai megfontolásokat, amelyek a MFSz félvezető elektródjainak kiválasztása szempontjából döntően fontosak

A Honda-Fujishima módszer nagy hátránya az előbbi formában, hogy platina elektródot alkalmaz. Az említett úttörő munkát követően kutatások folynak abban az irányban, hogy félvezető anyagokat alkalmazzanak heterogén katalitikus formában a fotolitikus vízhasításban. A félvezetők vegyérték és vezető elektron-energia sávjai között energiahézag van, ami a szigetelő és elektromosan vezető anyagok közötti különbségnek felel meg. Ha megfelelő fotonenergiájú sugárzás éri a félvezetőt, akkor elektronok gerjesztődnek a vezetési sávba, aminek eredményeképpen a vegyértéksávban 'lyukak' keletkeznek és a keltett elektronok a vezetési sávba gerjesztődnek. Ezek a 'lyuk'-elektron párok kulcsszerepet játszanak a vízhasítás redox reakcióiban. Az elektronok protonokat redukálnak hidrogén molekulákká, míg az oxigén anionokat a pozitív 'lyukak' oxidálják. A redox reakció indításához a vezetési sáv maximális ener-

giája meg kell haladja az 1.23 V értéket (a normál hidrogén elektródhoz képest), míg a vezetési sáv minimális energiája negatívabb kell legyen a hidrogén fejlődési potenciáljánál (1.23 V). Ezért a fotokatalitikus vízbontáshoz alkalmas félvezető anyagnak legalább 1.23 V energiahézaggal kell rendelkeznie. Így a TiO_2 , ZrO_2 , KTaO_3 , SrTiO_3 , és BiVO_4 megfelel ennek a kritériumnak, míg a tipikus félvezető anyagok SiC , ZnO , és CdS ugyan energetikailag megfelelő fotokatalizátorok, de 'fotokorróziót' szenvednek, ami azt jelenti, hogy a vízhasítás helyett a fotokatalizátorból származó anionokat is oxidálják a pozitív 'lyukak'.

További hátránya a legtöbb félvezető anyagnak, hogy működésükhöz ultraibolya sugárzást igényelnek, ez a szinképtartomány viszont csak mintegy 4%-át teszi ki a napfénynek. Ezért olyan félvezető anyagokra van szükség, amelyek a látható spektrumtartományban működnek. A megfelelő félvezető energiahézagának kisebbnek kell lennie, mint 3 eV, hogy a látható tartományban gerjeszthető legyen. Az utóbbi időben sikerült szén nanoszerkezetekkel, ill. bizonyos nemesfémekkel ezt a célt elérni. Ahhoz, hogy az MFSz eljárások gyakorlatilag és elterjedten alkalmazhatók legyenek a fosszilis üzemanyagok legalábbis részleges kiszorításában, robusztus és olcsó eljárásokra van szükség. Ebben a megfelelő fotokatalizátorok játszanak központi szerepet.



IRODALMI HÁTTÉRANYAG:

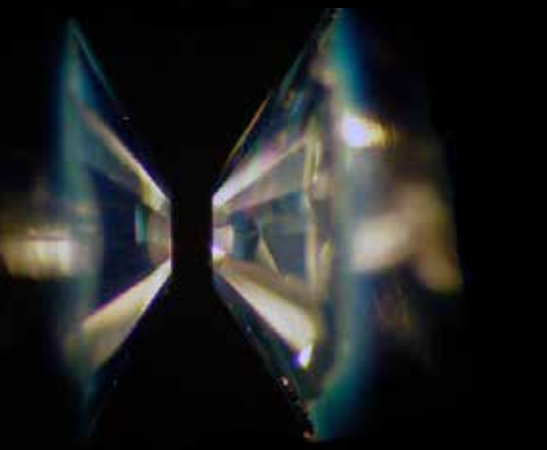
- https://en.wikipedia.org/wiki/Artificial_photosynthesis
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Photosynthesis>
- <http://science.howstuffworks.com/environmental/green-tech/energy-production/artificial-photosynthesis.htm>
- <https://www.wallstreetdaily.com/2016/02/10/artificial-photosynthesis-energy/>



BOLYGÓK BELSEJÉBEN

Érdekes megjegyezni, hogy az asztrofizikusok számítása szerint a Jupiter és a Szaturnusz belsejében cseppfolyós állapotú, fémes tulajdonságokkal rendelkező anyag, folyékony hidrogén

alkotja a legbelső, néhány földtömegnyi szilárd magot. A közeg fémes jellegét az elektromos vezetőképesség jelzi: a hidrogén-folyadékban a protonok és az elektronok nincsenek atomokká összekapcsolódva, s az anyag ebben az állapotban jól vezeti az elektromos áramot, ellentétben a molekuláris gázfázisú hidrogénnel. Ennek a vezetőképesség folyadékburoknak a számítások szerint jelentős szerepe van a Jupiter és a Szaturnusz erős mágneses terének kialakulásában és fenntartásában is. A hidrogén fémes fázisa, a két bolygó mag közeli rétegeiben uralkodó, kb. 10–20 ezer K-es hőmérséklet, valamint 5–10 milliárd atmoszféri nyomás hatására keletkezhetett.



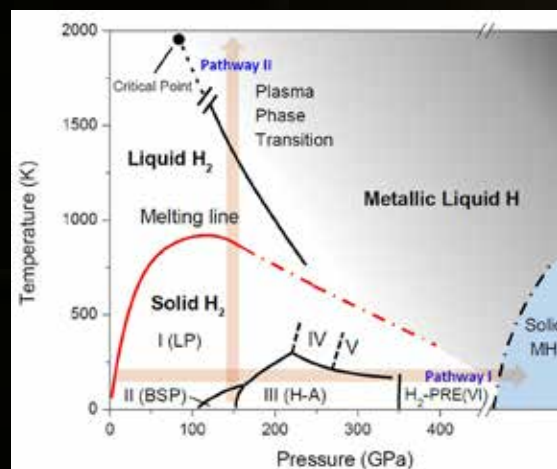
1. ábra. Gyémánttal a hidrogén préselésére

Általános ismereteink szerint a hidrogén egy gáz, molekulája két atomból áll, amelyeket a magokat körülvevő közös S-pálya 2 elektronja erős kovalens kötéssel tart össze. Ennek fényében meglepő volt Wigner és Huntington a XX. század harmincas éveiben tett jóslata, hogy nagy nyomás hatására a hidrogén nagy sűrűségű atomrácsot képez (E. Wigner, H. B. Huntington, On the possibility of a metallic modification of hydrogen. J. Chem. Phys. 3, 764–770, 1935), amelyben minden atomhoz csak egy elektron tartozik és a vezetési sáv félig van betöltve. Ez lenne a hidrogén fémes módosulata, amelynek szupravezető tulajdonsága van.

Az eltelt több mint 80 év alatt a fizikusok több csoportja dolgozott a hidrogén fémes fázisának előállításán. Elméleti érdekességén túl a szilárd fémes hidrogén azért lehetne fontos eredmény, mert egy metastabilis szupravezető (ellenállás nélkül vezet elektromos áramot) amely feltehetően megőrzi tulajdonságait, amikor szobahőmérsékletre és atmoszférikus nyomásra kerül. Így nagy jelentősége lehet az energiaiparban és a rakéta-hajtásban, mint nagyenergiájú üzemanyag.

2016 októberében a Harvard Egyetem fizikusa, Isaac Silvera meghívott néhány kollégát, hogy nézzenek be a laborjába, ahol olyat látnak, ami sehol máshol nem létezik. A hír elterjedt és másnap reggel sorban álltak az ajtaja előtt. A nap során százak kukkantottak bele egy mikroszkópba, hogy megnézzenek egy vöröses-ezüstös foltot, amit két gyémánt csonkakúp fogott közre. Silvera este 6-kor befejezte a bemutatót és hazament. Hetekig tartott, amíg elült az izgalom. A lelkesedés oka az volt, hogy Silvera és poszt dok munkatársa Ranga Dias a gyémánt kónuszok közé a Föld középpontjában uralkodót is meghaladó hatalmas nyomással préselt hidrogént, ami elektromos áram vezetésére képes szilárd fémmé alakult. (Ranga P. Dias, Isaac F. Silvera: Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen, Science 26 Jan 2017, DOI: 10.1126/science.aal1579)

Az elmúlt évtizedekben a kísérleti módszerek és elméleti számítások területén bekövetkezett fejlődés lehetővé tette a hidrogén nyomás/hőmérséklet fázisdiagramjának kísérleti felvételét. A Wigner-Huntington dolgozat



2. ábra. A hidrogén nyomás/hőmérséklet fázisdiagramja.

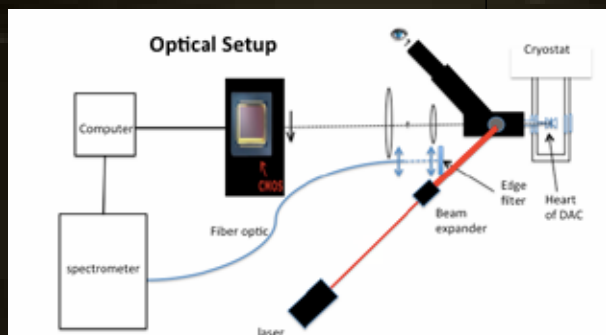
A diagram fémes hidrogénhez vezető két utat mutat meg, útvonal I az alacsony hőmérsékletű, útvonal II a magas hőmérsékletű megközelítés. A számított plazma fázisátmenet a folyékony fémes hidrogén fázisba történő átmenetet jelenti. A hidrogén szilárd fémes módosulata a fázisdiagram jobb alsó sarka mutatja.

idején úgy vélték, 25 GPa (250 kilobar) nyomás elégséges a hidrogén fémes fázisának eléréséhez. Az újabb kísérletek és számítások szerint ehhez 400–500 GPa (az atmoszférikus nyomás 4–5 milliószorosa) szükséges. A fázisdiagramot a 2. ábrán mutatjuk be.

A 2. ábrán bemutatott alacsony hőmérsékletű út már néhány GPa nyomástól kezdve szilárd hidrogénon keresztül halad számos szilárd-szilárd módosulátváltozáson át. Az I fázisú állapotban a térben szimmetrikus



A hidrogén fémes fázisa



3. ábra. A gyémánt satu, a kriosztát és az optikai berendezés a minta megvilágítására (kisenergiájú vörös lézertérnyel), a mintáról visszavert fény mérésére és rögzítésére.

kvantumállapotú molekulák hexagonális szerkezetet vesznek fel. A II, III, és IV fázisokat szerkezeti változások jellemzik a molekulák orientációjának megváltozásával. A hidrogén egy új fázisát (H₂-PRE) korábban 420 MPa nyomáson észlelték cseppfolyós hélium hőmérsékletén és úgy vélték, ez előzi meg a fémes fázist.

A rendkívüli feladat megvalósításához az alábbi problémákat kellett megoldani:

1. A minta elkészítése, 2. A nagy nyomás mérése, 3. A minta észlelése és a fémes fázis azonosítása.

1. A minta elkészítése.

A mintatartó egy kis cella, amelynek két falát 300 mikronos átmérőről 8°-os lejtéssel 30 mikronos átmérőre csökkenő szintetikus gyémánt konuszok képezték. Ezeket wolframkarbidba ágyazták. Ki kellett küszöbölni a gyémánt pofák felületi hibáit, amelyek a gyémánt mechanikus csiszolásakor keletkeztek. A plazma-csiszolás technikájával a felületi hibák csökkenthetők (<http://www.plasma-therm.com/versaline-rie.html>)

További veszélyt jelenthet a hidrogén diffúziója a gyémántba, ami lerontaná a mechanikai tulajdonságokat. A hidrogén azonban cseppfolyós hélium hőmérsékletén tartották a kísérletek során, amikor a diffúzió jelentéktelen. Nagy gonddal ügyeltek arra,

hogy a cella gyémánt felületei párhuzamosak legyenek. A mintatartó teret a gyémánt síkok között egy 8 mikron vastagságú renium gyűrűvel zárták le, a cella átmérője 24 mikron átmérőjű cellát képezve. A nagy tisztaságú hidrogén szilárd állapotban (cseppfolyós hélium hőmérsékletén) került a kriosztátba helyezett gyémánt cellába. A kriosztát két szemközti oldalán a fénysugár útjában CaF ablakokat helyeztek el a minta infravörös sugarakkal történő kétoldali megvilágítása céljából. A teljes mintatartó cellát és az optikai berendezést az 5. ábra mutatja.

2. A nagy nyomás megvalósítása és mérése
A hidrogén mintát tartalmazó gyémánt

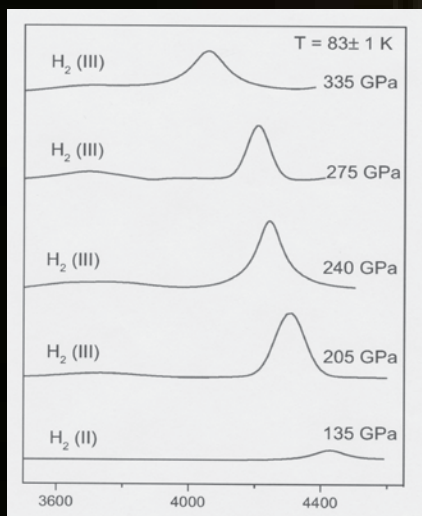
”
Ellenállás nélkül
vezet elektromos
áramot”

”

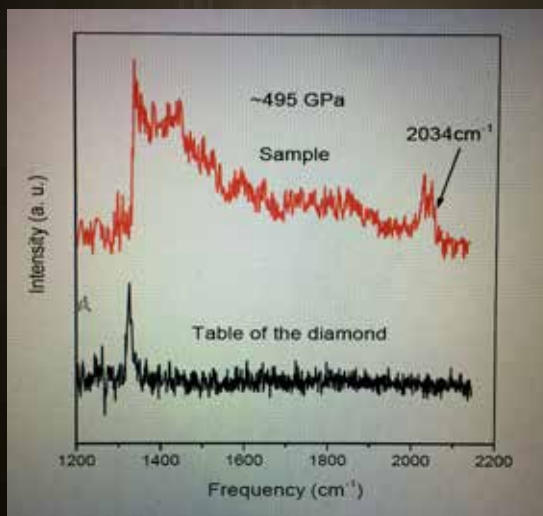
satut egy csavaros tengely
forgatásával préselték össze.

A nyomás mérésére 88 GPa nyomásig egy rubin szemcse fluoreszcencia sávjának eltolódását használták. Hidrogén infravörös rezgési frekvenciáinak nyomástól való függése szolgált nagyobb nyomások mérésére a 88 – 335 GPa tartományban. A mintára infravörös

SZUPRAVEZETŐ ÉS A JÖVŐ



4. ábra. Szilárd hidrogén módosulat infravörös abszorpciós spektruma a nyomás függvényében.



5. ábra. A gyémánt Raman frekvenciasávjának eltolódása a nyomás hatására. Fekete spektrumvonal atmoszférikus nyomás: 1330 cm⁻¹, piros spektrumvonal 495 GPa nyomás: 2034 cm⁻¹.



6. ábra. A szilárd hidrogén minta felvételei. A: 335 GPa nyomásig a minta átlátszó mind előről, mind hátulról megvilágítva; a környező kevésbé fényes terület mindhárom felvételen a réniüm tömítés által reflektált fény; B: ezen a nyomáson a minta fekete (a jobb felső sarokban lévő világos terület a hátsó megvilágítástól származik); C: a fém hidrogén képe 495 GPa nyomáson, a minta nem átlátszó és visszavert fényben észlelhető, a minta ezen a nyomáson 8-10 mikron átmérőjű, 1,2 mikron vastagságú.

sugarat fókuszáltak és a visszavert fényt egy indium-gallium-arszenid detektoron mérték (6. ábra).

A nyomás további növelésével ez a mérési módszer nem használható, mert a gyémánt abszorbálja a fényt, nem reflektálja, a minta

képe 400 GPa környékén fekete lesz (2. ábrán jelzett H₂-PRE fázis). Ennél nagyobb nyomások jelzésére a lézérfényrel megvilágított gyémánt Raman sávjának eltolódása (7. ábra) használható jelentős hibahatárral. A 2034 cm⁻¹ frekvenciánál mérhető gyémánt sáv 495 ± 13 GPa nyomásnak felel meg.

3. A minta észlelése és a fémes fázis azonosítása.

A hidrogénre gyakorolt nyomás növelésével 400 GPa közelében a transzparens minta fokozatosan megfeketedett. A nyomás további növelésével 465 és 495 GPa között

7. ábra. A hidrogén fémes fázisának képe fehér fényrel megvilágítva előlről. A gyémánt nagy nyomás alatt a kék fényt elnyeli és ez okozza a minta vöröses színét; a réniüm tömítés reflexióját erősebb fókuszálással kiszűrték, a mintát körülvevő halványabb színek a gyémántot szűrt fényei.



kialakult a fémes fázis: a minta nem átlátszó, hanem fémesen reflektálta a ráeső fényt.

A fémes hidrogén megvalósításán dolgozó több szerző az eredményt még nem tartja végső bizonyítéknak és további kísérleti eredményeket vár. Ezzel Silvera és Diaz is egyetért, ezért ez a kutatás még folytatódik.

Kivonatolta a Science folyóiratból
Simonyi Miklós

IRODALOM

(Ranga P. Dias, Isaac F. Silvera: Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen, Science 26 Jan 2017, DOI: 10.1126/science.aal1579)



A vesekőképződés és a vizelet-pH

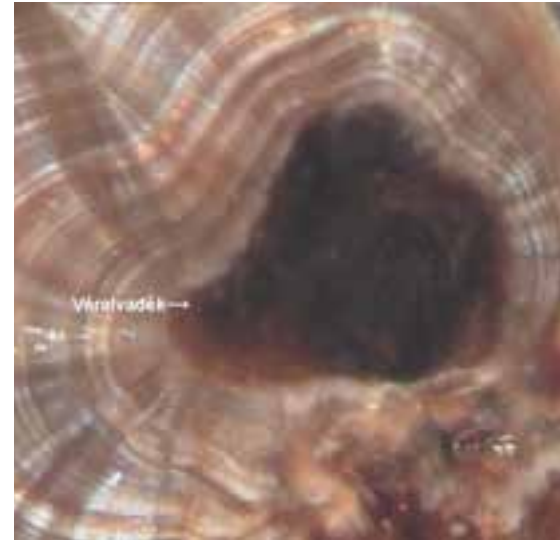
Az emberi testben – különféle testnedvekből – sok helyen képződhetnek kristályos vegyületekből álló kövek: fogkő, nyálmirigykő, epekő, prosztatákő stb. Ezeken kívül test szerte (bőr, tüdő, erek) előfordulnak meszesedések, továbbá a testbe bekerült vagy beültetett idegen testek, protézisek (katéterek, sebvarrófonalak, méhüregi fogamzásgátló eszközök, műbillentyűk) felületén. A saját vérünkből keletkezett véralvadék is okozhat kőképződést.

A szervezet kőképződései közül a legismertebbek vagy leghírhedtebbek a húgyúti kövek, amelyek a vizeletben oldott anyagokból keletkeznek, és igen nagy fájdalommal járó görcsöt, akár igen súlyos állapotot is okozhatnak. Nevük a képződési helyükről (papillakő, divertikulumkő), tartózkodási helyükről (vesekő, húgyvezetékő, hólyagkő, húgycsőő) vagy a kémiai összetételükről (oxalátkövek, foszfátkövek, purinvázas kövek, cisztinkő) árulkodik. Gyűjtőnevük

anyagok (pl. a szomszéd epekővével táp-pénzes „beteg”).

A vizelet szinte pillanatonként változó, rendkívül bonyolult összetételű oldat. Az étkezések, a külső körülmények (száraz levegő) és pl. egyes gyógyszerek (nagy adag aszkorbinsav csökkentheti a pH-t), gyümölcsök (a savanyú citrom növeli a pH-t, lásd később) megváltoztatják a kőképződést elősegítő (kalcium-, oxalát-, foszfát-, hidrogén-urát-), vagy gátló (pirofoszfát-, citrát-) ionok koncentrációját, pontosabban aktivitását, ennek megfelelően növekszik vagy csökken a kőképződés veszélye.

A vizelet oldóképessége általában lényegesen nagyobb, mint a tiszta vízé. Nézzük ezt meg a leggyakoribb kőalkotó vegyületek közé tartozó kalcium-oxalát-monohidrát esetében. Ennek az igen rosszul oldódó vegyületnek az oldhatósági szorzata 37 °C-on $3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Az átlagos vizeletben a kalciumkoncentráció $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, az oxaláté $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, akkor ezek szorzata $12 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Ennek a számnak és a kalcium-oxalát oldhatósági szorzatának hányadosából az következne, hogy ebben a vizeletben 400-szor nagyobb a Ca- és oxalátion szorzata, mint a kalcium-oxalát-monohidráttal telített vízben. És még nem biztos, hogy ez a vizeletminta túltelített kalcium-oxalátra. Mindebből az is kitűnik, hogy az egyszerű vizes oldatok törvényszerűségeit nem



1-ábra: Véralvadék magon képződött borsnyi kalcium-oxalát-monohidrát kő csiszolata. Ezeket a köveket vizeletsavanyítással nem lehet feloldani.

lehet vizeletre is alkalmazni. A vegyhatás és a kőképződés közti kapcsolat valamivel egyszerűbb. Nézzük ezt meg néhány kőféléseleg példáján!

STRUVITKŐ

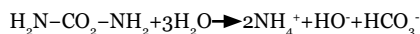
Ez a rövid, orvosi körökben kedvelt név a magnézium-ammónium-foszfát-hexahidrát ásványtani neve, a geológus Heinrich von Struve (1772–1851) tiszteletére nevezték el. Híg ecetsavban oldódik, semleges vagy lúgos közegben nem. A vizelet-pH-ja 4,6 és 8 között ingadozhat, az egészségesek vizeletéből mégsem kristályosodik ki a struvit, azért sem, mert a Mg-, az ammónium- és a foszfátion-koncentráció nem tud olyan nagy lenni, hogy túltelítettséget okozzon. Más a helyzet bizonyos vesemedence-gyulladások, hólyaghurutok esetén, amikor a fertőzést olyan baktériumok okozzák (pl. Proteus vulgaris – ld. 6. képünkön), amelyek a

Gyakoriak az akaratlan tévedés vagy csalás révén húgyúti kővé előlépett anyagok

(húgykő) helyett a mai trágár világban az emberek szívesebben használják a vesekő elnevezést.

Ha a kémiai összetételüket vesszük figyelembe, nagyjából tíz fordul elő számottevő gyakorisággal. A kuriózumoknál (gyógyszermetabolitok) sokkal gyakoribbak az akaratlan tévedés (sipolyon át a bélből a húgyhólyagba került szőlőmag), vagy csalás révén húgyúti kővé előlépett

vizeletben bőségesen rendelkezésükre álló karbamidot az ureáz nevű enzimükkel az alábbi módon képesek elbontani:



A struvit kicsapódásának kedvező vizeletlúgosodást olyan indikátor segítségével lehet kimutatni, amely pH=7 felett vált színt (brómtimolkék sárgából kékre). Kijelenthetjük, hogy a struvitkövek kizárólagos oka a bakteriális ureáz, amely ammónium- és hidroxilionokat termel a vizeletben. Nem csoda, hogy a struvit szennyvízcsatornáknak, árnyékszékekben is előfordul.

A struvit nem egyedül képezi a gyorsan és hatalmasra megnövő köveket, hanem – a HCO_3^- is utal rá – a karbonát-apatittal együtt. Ez a két „gonosz” vegyület alkotta kő képes kitölteni az egész vesemedencét vagy húgyhólyagot. Ha nem jön az orvosi segítség, a beteg pl. veseelégtelenségben meg is halhat.

Mindezek alapján könnyen kitalálhatjuk a struvitkövek képződésének ellenszereit. Először is ki kell irtani a húgyutakból az ureázforrást, a baktériumokat. Mivel a kövön belül átéljük az erőlyes antibiotikumkúrát, a követ előbb el kell távolítani. Gyógyszerként olyan szerek adása is szóba jön, amelyek meggátolják az ureáz működését. A vizelet lúgosságát

is csökkenthetjük, első hallásra megdöbbenőnek tűnik, hogy pl. ammónium-kloriddal, ammóniumionokat tartalmazó sóval. Ez az ammónium azonban nem jut el a vizeletbe, mivel a máj karbamiddá alakítja az ammóniát, a visszamaradó sósav viszont igen, és pH=6 alatt nem csapódik ki struvit.

A vizelet savanyításakor óvatosságra van szükség: vannak olyan köves betegek, akiknek a veséje nem képes megvédeni a szervezetet a savterheléstől, nem tudja a hidrogénionokat kiválasztani a vizeletbe. Nekik először apatitkövek lesznek, struvit csak akkor kerül a kövükbe, ha ureáz előállító baktériumok jutnak a húgyútjaikba (2. ábra). Az ilyen betegnek szigorúan tilos vizeletsavanyítót adni.

HÚGYSAVKŐ

A struvittal ellentétben a tartósan nagyon savas (pH<5,5), akár steril vizeletben keletkeznek. Képződésük okait könnyen megérthetjük, ha a húgysavat (röviden: H_2U) valóban savnak, hidrogén-urátnak tekintjük (U=urát). Vizes oldatában az alábbi egyensúly áll fenn:

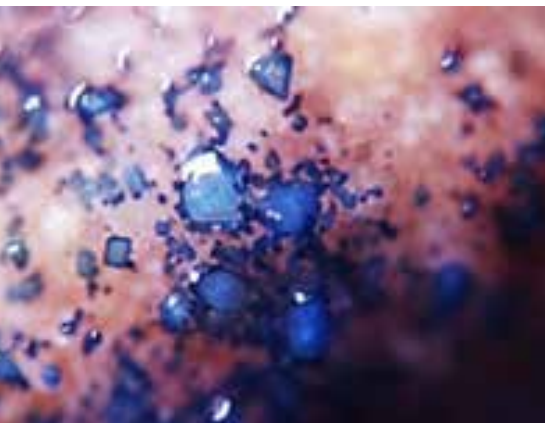


Ebben az egyenletben a disszociálatlan H_2U jelképezi a szilárd fázist, a követ, a HU^- az oldott részt. Mi kedvez ennek a

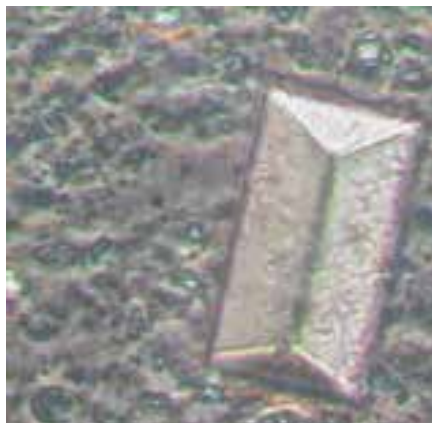
kőnek? Az egyensúly balra tolása: ha a vizeletbe hidrogénionok (pontosabban hidroxónium-ionok) és hidrogénurátionok jutnak nagy koncentrációban. Elvileg hidrogénion-forrás lehet minden nem metabolizálódó sav, elsősorban a szerves savak, de ilyeneket nem szoktunk fogyasztani. A szerves savak többségét szervezetünk lebontja, átalakítja, semlegesíti, pl. a benzooesavból (glicinnel) hippursavat állít elő. A gyenge savak (ecetsav, citromsav) „elégnek”, víz lesz belőlük és kilégzésre kerülő szén-dioxid. A nagy adagban szedett C-vitaminnak (asz-korbinsav) csak kis része juthat el a vizeletbe. Szervezetünk fő savképzője a túlzott és rendszeres húsfogyasztás (túltápláltság), ráadásul a nukleinsavak „hamujaként” sok húgysav kerül a vizeletbe. Köszvényesek között is gyakori a húgysavkövesség, de még számos oka van a fokozott húgysav- vagy hidrogénurát-ürítésnek. Összefoglalva: a húgysavkőképződésnek két fő oka van, a tartósan savas, „savmereg” vizelet és a fokozott húgysavürítés.

A húgysavkövek is a gyorsan újrakelező kövek közé tartoznak, a betegek kezelésre szorulnak. A terápia – keletkezésük két fő okának ismeretében – két részből áll: a vizelet savmeregtségének megszüntetéséből (a pH 6 és 6,8 közötti értékre növelése) és a húgysavürítés csökkentéséből. Szakszerű kezeléssel elérhető, hogy a kő a képződési vagy tartózkodási helyén, a húgyutakban feloldódik.

A húgysavkő-képződés megállításának leghatékonyabb ellenszere a jól beállított vizelet-pH. Mivel lehet a vizelet-pH-t ellenőrizhetően növelni? Lúgok (NaOH) nem jöhetnek szóba, de a gyenge savak erős bázissal képezett sói igen (NaHCO_3 , KHCO_3). Ezek hátránya, hogy a gyomorsav semlegesítése révén hatnak. Az egyszerűbb és hatékonyabb módszer az, ha a húsevő kőbeteg vegetáriánussá vagy megközelítően azzá válik. A növényi étrend a vizelet-pH-t növeli. A növények alkáli (Na, K) és földalkáli fémeket (Mg, Ca), szerves savakat, gyümölcssavakat (citromsav, almasav) tartalmaznak. Ezekből az anyagcsere-folyamatok során fémkationok



2. ábra: Babnyi hólyagkő felszínén utólag szelektíven kékre színezett struvitkristályok jelzik a fertőzés kezdetét.



3. ábra: Mikroszkópos felvételen koporsófedél alakú struvitkristály vizeletüledékben.



4. ábra: 1,5 cm-es, húgysavból álló hólyagkő csiszolata. A húgysav megköti a vizeletfestéket (urokróm), azért téglavörös színű. Két kék réteg is látszik, ezeket fertőtlenítő szerként adott metilénkék okozta.

és hidrokarbonát-ionok keletkeznek, bázisterhelés éri a szervezetet, a vizelet-pH értéke megnő. Ezek ismeretében talán nem meglepő, hogy a kellemetlenül savanyú citrom vizeletlúgosító hatású, mint az ecetes uborka vagy a savanyú káposzta. Naponta elfogyasztott egy darab citrom segítségével néhány hónap alatt elérhető, hogy a pl. mogyorónyi húgysavkő a vesében feloldódjon. Amelyik beteg nem hajlandó a vegetáriánus életre – a többségük ilyen –, nekik alkáli-citrátok keverékéből álló gyógyszerek állnak rendelkezésükre az optimális vizelet-pH beállítására.

A növényi étrend másik előnye: csökken a húgysavürítés. Ha a vérben és a vizeletben magas a húgysav-koncentráció, és a beteg nem hajlandó a diétás megszorításokra, olyan gyógyszert kaphat (allopurinol), amely a purinanyagcsere végén gátolja azt az enzimet, amely a hipoxantint és xantint húgysavvá oxidálja. Ha nem veszítettük volna el a törzsféjlődés során azt az enzimet (urikáz), amely a húgysavat jól oldható allantoinná oxidálja, akkor erre a gyógyszerre az emberiségnek nem volna szüksége. Megjegyzendő, hogy ha az allopurinol nagy adagjával sikerülne a húgysav vizeletbeli koncentrá-

cióját a felére csökkenteni, akkor ugyanezt az eredményt azzal is elérhetnénk, hogy bővebb folyadékfogyasztással a vizelet térfogatát megkétszerezzük.

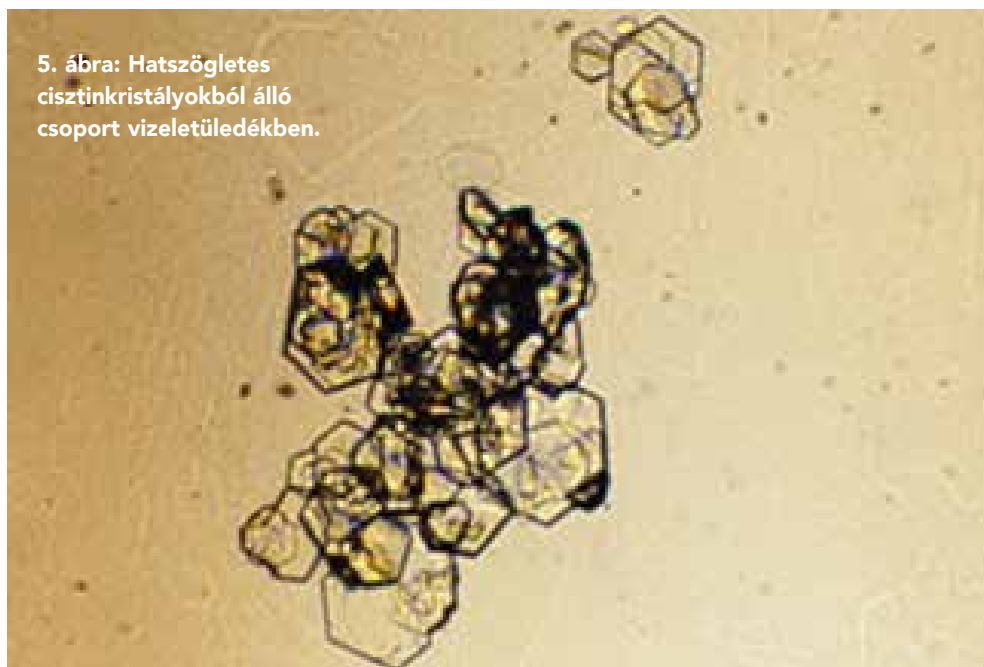
L-CISZTIN-KŐ

Az L-cisztin az egyetlen olyan aminosav a vizeletben, amely kóros körülmények között (genetikai hiba) a kicsapódásához szükséges túltelítettséget elérheti. Ez durván 0,4 g/l koncentráció felett fordul elő. A cisztin a fehérjék cisztein néven ismert

alkotórészből oxidációval keletkező diszulfid. Mint minden aminosav, aminosav és karboxilcsoportot is tartalmaz, vagyis savakkal és lúgokkal is képez oldódó sókat, nagyjából 4-es vizelet-pH alatt és 7,5 felett. Ebből az következik, hogy éppen a normális pH-tartományban oldódik legrosszabbul. Ennek ellenére, a kezelésben szerepet kap az enyhe vizeletalkalizálás. Jelentősebb a cisztin esetében is a diéta, az állati fehérjék kerülése, a növényi étrend. Ezzel csökkenthető a cisztinürítés, és kissé növelhető a vizelet pH-ja. A napi cisztinürítés mértéke betegenként változhat, de mivel kétszer annyi vizeletben kétszer annyi cisztin oldódik, jó esetben a bőséges folyadékfogyasztás egymaga elegendő a kőképződés megelőzéséhez. Ha nem, olyan gyógyszerek jönnek szóba, amelyek már a ciszteint, a cisztin előanyagát megkötik. Amennyiben a friss vizeletben cisztinkristályok vannak (5. ábra), a terápia hatóereje nem elegendő.

A húgyúti kövek és a vizelet-pH kapcsolatát nagy vonalakban tekintettük át. Esetenként sokkal bonyolultabb lehet az orvos helyzete, pl. akkor, ha az alapbetegséggént húgysavkőves páciens egyik veséjét ureáztermelő baktériumok fertőzik meg. Az egyik veséből lúgos vizelet érkezik a hólyagba, a másikkól meg savas. Ilyenkor pusztán a kiürített keverékveletből aligha lehet a helyes diagnózist megállapítani, a terápia helyességét meg erősíteni.

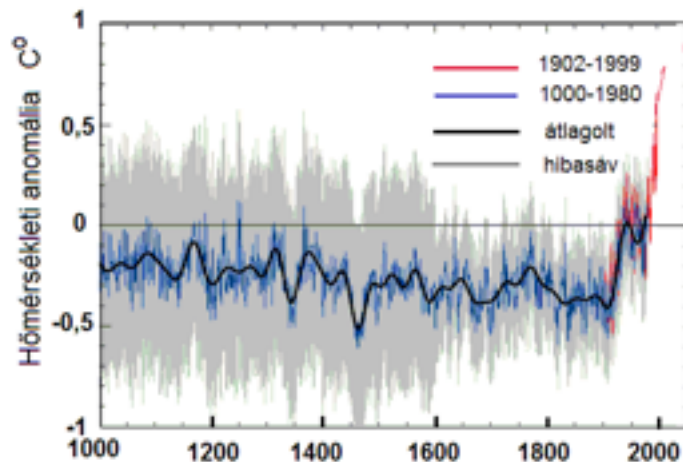
Berényi Mihály



5. ábra: Hatszögletes cisztinkristályokból álló csoport vizeletüledékben.

Az emberi tevékenység hatása a klímára

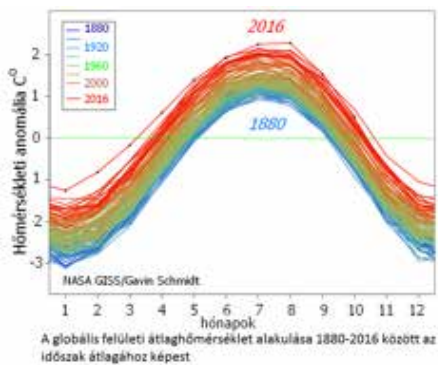
2016-ban ismét rekord meleg volt bolygónkon. A NASA Goddard Institute for Space Studies (GISS) és a National Oceanic and Atmospheric Agency (NOAA) analízise szerint, az ipari forradalmat követően megkezdődött globális felmelegedés tovább folytatódik. Ezt tanúsítják az Északi félgömb elmúlt évezredben lejátszódó globális hőmérsékletváltozásainak adatai is, amelyekből kitűnik, hogy az iparosodás intenzitásának felgyorsulásával, az elmúlt évszázad elején megindult felmelegedés valóban folyamatos. Az adatok korai részét paleoklimatológiai vizsgálatokból rekonstruálták, újabb kori része pedig mérésekből származik.



Az Északi félgömb globális hőmérsékletváltozása az utóbbi 1000 évben relatív az 1961-1990 közötti átlaghőmérséklethez képest www.ipcc.ch

1880 óta, mióta a földi klíma paramétereit egzaktul rögzítik, ez volt a legmelegebb évünk. Talán ennél is nyugtalanítóbb a felmelegedés trendje. 2011 óta mind a 6 egymást követő évben rekord meleg volt. 1880 óta a Földön az átlagos felületi hőmérséklet 1,4 Celsius fokkal nőtt. Különösen gyors a hőmérséklet növekedése 1975 óta.

GISS intézet igazgatója Gavin Schmidt szerint, az adatok minden kételkedőt meg kell győzzenek a napjainkban folyó globális felmelegedés tényéről.



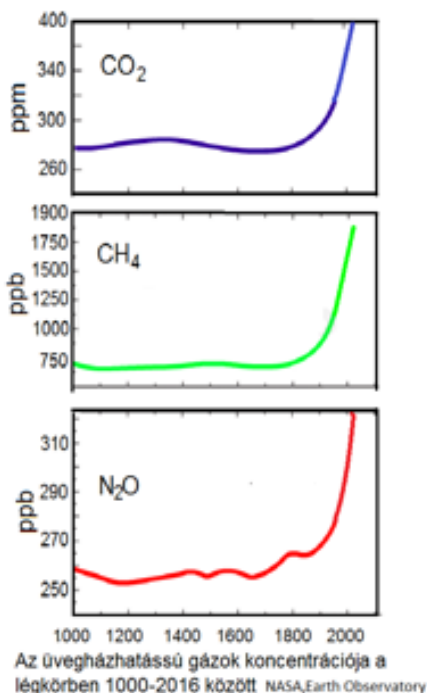
HOGYAN KÜLÖNBÖZIK NAPJAINK GLOBÁLIS FELMELEGEDÉSE A KORÁBBIAKTÓL

A Kémiai Panoráma előző (15.) számában bemutattuk, hogy az éghajlatváltozás bolygónkon nem új keletű jelenség. A Föld éghajlata kialakulásától kezdve, napjainkig állandóan változott. Az utóbbi egymillió évben lejátszódott ciklikus változásokat természetes hatások, a földpálya naprendszerben elfoglalt helye, paramétereinek és a napsugárzás intenzitásának periodikus változása, a vulkanikus kitörések időszakonkénti megjelenése és nem utolsósorban a földi légkör összetételének változásai hozták létre. A természetes hatásokat hosszú – néhány tízezer éves – periódusidő jellemezte. Paleoklimatológiai adatok igazolják, hogy a legutóbbi jégkorszakok közötti periódusokban voltak melegebb időszakok is, mint a jelenkori, azonban az utóbbi 140 évben a felmelege-

Az utóbbi 140 évben a felmelegedés jóval gyorsabb, mint a korábbiak és a légkör üvegházhatású gázainak koncentrációja is meghaladja korábbi értékeiket

dés jóval gyorsabb, mint a korábbiak és a légkör üvegházhatású gázainak koncentrációja is meghaladja korábbi értékeiket. Mint korábban, az üvegházhatás miatt most is különös szerep jut a légkörnek a klímaváltozásban.

A legutóbbi három jégkorszak és az azokat követő felmelegedések során a hőmérséklet megközelítőleg 11-12 ezer év alatt változott 9-10 Celsius fokkal. Ugyanezen



idő alatt a légkör szén-dioxidtartalma 190 ppm (jégkorszak) és 280 ppm (interglaciális periódus) között ingadozva, 90 ppm-t változott. A légkör CO₂ tartalmának változását nagy valószínűséggel a tengerek lúgosságának változása okozhatta. Kalcifikációkor a CaCO₃ képződése HCO₃⁻ ionokat vont el a vízből és CO₂-ot juttatott vissza a légkörbe. Ezek a változások 1500 évente jelentettek megközelítőleg 1 Celsius fok hőmérsékletemelkedést és 9 ppm szén-dioxid koncentrációváltozást. Ezzel szemben 1880 óta a légkör üvegházhatású gázainak koncentrációja jelentősen megnövekedett, szén-dioxid tartalma elérte a 400 ppm koncentrációt és a felszíni átlagos felületi hőmérséklet 1,4 Celsius fokkal nőtt az utóbbi 136 év alatt.

TERMÉSZETES-E A JELENLEGI FELMELEGEDÉS?

A Föld történetében az ipari forradalom előtt lejátszódó éghajlatváltozásokat nem humán aktivitás okozta. A legtöbb esetben a klímaváltozások a napsugárzás intenzitásának valamilyen természetes okból történő változása, növekedése vagy csökkenése idézte elő. A vulkáni kitörések felmelegedésre és lehülésre is vezethettek. A

kitörésekkor üvegházhatású gázok hozzájárultak a globális felmelegedéshez, más-
kor pedig a légkörbe jutó részecskék,
növelve a légkör fényt reflektáló képességét lehülésre vezethettek.

A természetes okok ma is fennállnak, azonban hatásuk jóval kisebb és lefolyásuk lassúbb, minthogy magyarázni tudnák az elmúlt évtizedek nagy ütemű felmelegedését. Az utóbbi néhány évtizedben számos intézmény monitorozza a globális felmelegedés felületi és légköri következményeit rendszeres felületi vagy műholdas mérésekkel. A NASA műholdjai rögzítik a légkör aeroszol részecskéinek koncentrációját, a napsugárzás felületegységre jutó teljesítményét, az üvegházhatású gázok koncentrációját, az óceánok felületi hőmérsékletét, mélységét, a sarki jég és gleccserek kiterjedtségét és más a klímát befolyásoló paramétereket is.

A kutatók éghajlati modellekbe integrálták a mérési adatokat, hogy rekonstruálják a klímaváltozásokat 1750-től napjainkig és modellekkel végzett számítógépes szimulációkkal előre tudják jelezni a jövőbeli felmelegedés mértékét. A klímaszimulációk, amelyek csak a természetes hatásokat – a napsugárzás természetes változásait, az óceánok és a légkör reakcióit és kölcsönhatásait, továbbá a vulkáni kitöréseket – vették figyelembe,



1950-ig reprodukálni tudták a mért globális átlagos hőmérsékletváltozást. Ezt az időt követően az észlelt globális felületi hőmérséklet növekedés nem volt magyarázható a modellek alapján, a humán aktivitás hatására keletkezett üvegházhatású gázok többletének figyelembevétele nélkül. Ha a modellekben figyelembe vették mind a természetes, mind a humán eredetű hatásokat is, jó közelítéssel reprodukálni tudták, az 1950 és napjaink között bekövetkezett globális hőmérsékletváltozást is. A korábbi évtizedek trendje alapján megbecsülve 2100-ig az üvegházhatású gázok kibocsátásának várható mértékét, arra a következtetésre jutottak, hogy a Föld felszíni hőmérséklete is tovább fog nőni az egyre több fosszilis üzemanyag elégetése miatt. Előrejelzések szerint a különböző feltételezhető scenáriók esetén, a XXI. század végére az átlagos felületi hőmérséklet 2 – 6 °C között fog növekedni, az óceánok vízszintjének megemelkedése 10–90 cm között várható az üvegházhatású gázok kibocsátásának mértékétől függően.

Az üvegházhatást okozó gázok a globális felmelegedésnek csak egyik tényezői. Az éghajlati rendszer e részének megváltozása további változásokat okozhat bolygónk energia-háztartásában. Ezek a másodlagos visszacsatolással (a hó, jég, felhők, szén-ciklus) létrehozott változások további klímaváltozásokat generálhatnak, és több mint kétszeresére emelhetik a széndioxid által kiváltott felmelegedést (Kémiai Panoráma 15. szám). A fenti tények alapozzák meg az utóbbi évtizedekben általánossá vált véleményt, hogy a napjainkban felgyorsult klímaváltozás humán tevékenységre vezethető vissza.

AZ ÜVEGHÁZHATÁS

A légkör összesen mintegy $5,3 \times 10^{15}$ tonna anyagot tartalmaz. Tömege három nagyságrenddel kisebb, mint a földi hidroszfé-
ra (óceánok, tavak, folyók, felszín alatti vizek, hó és jég) $1,4 \times 10^{18}$ tonnányi tömege (a Föld tömege $5,98 \times 10^{21}$ tonna). A Föld légkörének kémiai összetétele különleges. A légkör fő komponenseinek (nitrogén 78 térfogat %, oxigén 21 térfogat %) koncent-



rációja térben (kb. 80 km-es magasságig) lényegében állandó és tartózkodási idejük megközelítőleg ezer év. A nitrogén utánpótlás elsősorban növényi és állati anyagok bomlásával kerül be a légkörbe. A bomlásban fontos szerepet játszanak a talajban található baktériumok. Az oxigént a növények fotoszintézis útján juttatják a légkörbe. Ezek a gázok a napsugarak áthaladását alig korlátozzák, a Föld által kibocsátott infravörös sugárzásnak sem jelentenek akadályt. A légkörben döntő többségben lévő nitrogén és oxigén molekulák mellett – szinte nyomokban – üvegházhatású gázok (szén-dioxid, metán, dinitrogén-oxid és ózon), továbbá aeroszolok és vízpára található.

AZ ÜVEGHÁZHATÁSÚ GÁZOK

Az üvegházhatású gázok közül a szén-dioxid CO_2 , metán CH_4 , dinitrogén-oxid N_2O és az ózon O_3 nem érik el a teljes légkör 0,1%-át, mégis jelentős szerepet játszanak az éghajlat energia-háztartásában. A légkör legváltozékonyabb része a vízgőz. Térfogataránya 1% körüli a légkörben. A fentiekén kívül a légkörbe kerülő aeroszolok is befolyásolják az üvegházhatást.

Az aeroszolok áramló levegőben 10 – 500 nm közötti mérettartományba eső szilárd részecskékből és folyadékcseppekből álló diszperz rendszerek. A felhő is aeroszol.

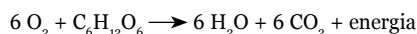
Az üvegházhatású gázok elnyelik a felszín infravörös hosszú hullámhosszú hőszugárzását. A hő visszatáplálása a felszínre, okozza a felmelegedést. A légkörbe kerülő aeroszolok növelik a Föld albedóját, megnövelve a visszatükrözött napsugárzás hányadát. Az üvegházhatású

gázok egy részének forrása természetes eredetű, más része a humán tevékenység következménye.

CO_2

A szén-dioxid a természetben az élő szervezetek biológiai folyamataiból, vulkánok és óceánok működéséből származik. Az emberi tevékenység nyomán a fosszilis energiahordozók (kőolaj, földgáz, kőszén) elégetésével kerül legnagyobb mennyiségben a légkörbe. Az ipari forradalom óta egyre nagyobb mennyiségű fosszilis tüzelőanyagot égetünk el. A legjelentősebb kibocsátók az erőművek, illetve az ipar és a közlekedés. A szén-dioxid légköri koncentrációjának növekedéséhez nagymértékben hozzájárul a rohamos léptékű erdőirtás is, hiszen a szén-dioxid természetes megkötője a növényzet (fotoszintézis). Ha ilyen mértékben folytatódik a CO_2 kibocsátás növekedése, koncentrációja a légkörben száz éven belül akár a 600 ppm értéket is elérheti. Ez az üvegházhatás erősödése miatt, az éghajlat mainál jelentősebb melegedését fogja eredményezni.

A szerves anyag égetésekor kémiai energia, hő és fény szabadul fel. Az égés során az oxigén gliükózzal reagálva, víz és szén-dioxid keletkezik.

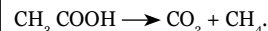


Jelenleg a szén-dioxid közelítőleg 70 %-ban járul hozzá a felmelegedéshez.

CH_4

Metán a természetben is előforduló üvegházhatású gáz, amely főként szerves anyagok rothadási folyamataiból eredhet. A legnagyobb forrást az olvadó tundraövezetek, mocsári és tőzegláp-területeinek kibocsátása jelentik. Az emberi tevékenység nyomán az energiaszektor, a mezőgazdaság (rizstermesztés, állattenyésztés), valamint a hulladékgazdálkodás és szennyvízkezelés révén jut a legtöbb metán a légkörbe. A kőolaj- és földgáz-kitermelés során, valamint a földgázzszállító csővezetékek repedéseiből is jelentősebb mennyiség kerül a légkörbe. Nagyjából 20%-ban felelős az éghajlatváltozásért.

A metán antropogén forrása szerves anyagok mikroorganizmusok által anaerob (oxigéntől elzárt) körülmények között történő lebontása, biodegradációja (másnéven metanogenezise). Metanogén baktériumok képesek ecetsavból vagy szén-dioxidból és hidrogénből metánt előállítani. A metanogenezis során az ecetsavból szén-dioxid és metán keletkezik:

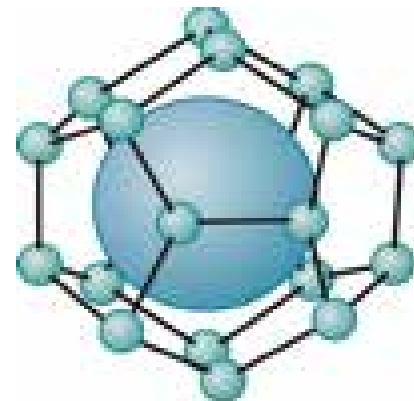


Ecetsav szintén erjedés útján, acetogén baktériumok hatására, például vajsavból, etanolból képződik (ú.n. acetogenezis). Metán legtöbb esetben édesvízi élőhelyeken, például rizsföldeken keletkezik. Mivel a rizsföldekhez használt földterület a növekvő élelmiszeri igény miatt növekszik, a termelődő metán mennyisége is növekedni fog.

A tengerek és óceánok óriási mennyiségű metánt tárolnak szilárd metánhidrát formájában. A metánhidrátok nagy energiatartalékot jelentenek az emberiség számára. A klímaváltozás azonban, a hidrátok destabilizálódásához vezethet. A felszabaduló potenciális üvegházi gáz a légkörbe jutva, felgyorsíthatja a klímaváltozást.

N_2O

Dinitrogén-oxid a természetben nitrogéntartalmú élő szervezetek bomlásából ered, az emberi tevékenység nyomán a műtrágya juttatja a legtöbb dinitrogén-oxidot a légkörbe. Jelentős a hőerőművek és a közlekedés N_2O kibocsátása is. Az éghajlatváltozásért kb. 6%-ban felelős.





A Föld légkörében, a sztratoszférában ultraibolya sugárzás hatására keletkezik az ózon. A sugárzás felbontja az oxigénmolekulákat oxigén atomokra, majd ezek egyesülve hozzák létre az ózon molekulát. A troposféra ózonrétege elnyeli a Naptól érkező káros ultraibolya sugárzást. A troposféra alsó földközeli rétegeiben üvegházhatású gázként viselkedik, gátolja az infravörös hullámok visszasugárzását. Az ózon nélkül nem létezne a szárazföldi élet. Az ultraibolya sugárzás felbontaná sejtjeink molekuláiban a kémiai kötést, szétromcsolná a DNS molekulákat. Az ózonmolekula instabil. A reakció visszafelé is lezajlik hosszabb hullámhosszú UV sugárzás hatására. Ózon keletkezhet metán és oxigén molekula és nitrogén-oxidok kölcsönhatásából napfény hatására. A sztratoszférában hűtő hatást fejt ki. Becslések szerint az ózon üvegházhatása kétszeresen felülmúlja a sztratoszférabeli ózon hűtő hatását. Az ózonréteget halogénezett-, főként fluorozott-szénhidrogének károsítják.

FLUOROZOTT ÜVEGHÁZHATÁSÚ GÁZOK

A fluorozott üvegházhatású gázok – első sorban a kén-hexafluorid SF₆ és fluorozott szénhidrogének – emberi tevékenység révén kerülnek a légkörbe. Természetes forrásuk nincs. Oldószerekből, hűtőközegből, habosító anyagokból, tűzoltó készülék töltőanyagaiból, zsírtalanító anyagokból kerülnek a légkörbe. Hatásuk az éghajlatváltozásra több ezerszerese lehet a szén-dioxidénak. Például 1 tonna kén-hexafluorid szén-dioxid egyenértéke ~ 15 tonna szén-dioxid egyenértéknek felel meg. A fluorozott vegyületek hozzájárulása a felmelegedéshez közelítőleg 10%.

AEROSZOLOK

A levegőben előforduló 90 százalékban természetes- 10 százalékban humán-eredetű kisméretű szilárd és cseppfolyós részecskék, ún. aeroszol-részecskék, szintén üvegházhatást fejtenek ki. A légkör aeroszol tartalmának természetes forrása aktív vulkánok hamuja és légáramlatokkal

	Koncentráció (ppm)	~ Tartózkodási idő
szén-dioxid (CO ₂)	400	20-150 év
metán (CH ₄)	1,78	10 év
dinitrogén-oxid (N ₂ O)	0,35	150 év
vízgőz (H ₂ O)	40-40 000	10 nap
ózon (O ₃)	0-0,05	10 nap

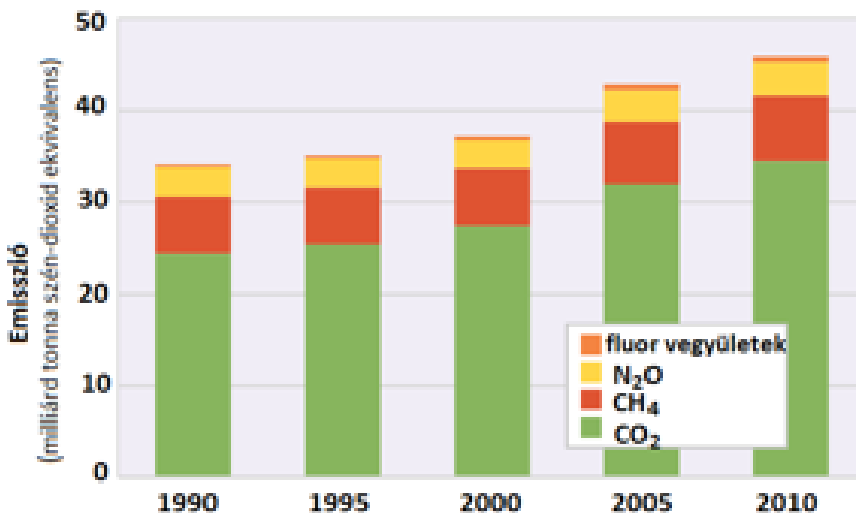
a légkörbe jutó talajrészecskék. A humán tevékenység és az erdőtüzek hozzájárulnak az aeroszol részecskék mennyiségének növekedéséhez a légkörben.

Légkörünk üvegházhatású gázainak jelenlegi koncentrációját a fenti táblázat tartalmazza.

A legnagyobb ismert humán hozzájárulást a klímaváltozáshoz a fosszilis tüzelőanyagok égetése jelenti, hatására jelentős szén-dioxid kerül ki a légkörbe. Az üvegházhatást okozó gázok és az aéro-

szolok mennyiségének növekedése a Föld energiamérlegének változását eredményezi azáltal, hogy megváltoztatja a beeső napsugárzás és a felszín által visszasugárzott infravörös hősugárzás mennyiségét is. A változás az éghajlati rendszer felmelegedését vagy lehűlését is okozhatja. A klímaváltozáshoz hozzájáruló humán tevékenység az ipar kialakulásának kezdetekor, kb. 1750 körül kezdődött meg. A tevékenység ettől az időtől kezdve fokozatosan melegedést okoz, amelynek mértéke jelentősen meghaladja az ismert természetes folyamatok által okozott változások értékét (pl a Földre jutó sugárzási energia változása, illetve a vulkánkitörések által okozott hatás).

Az Egyesült Államok Környezetvédelmi



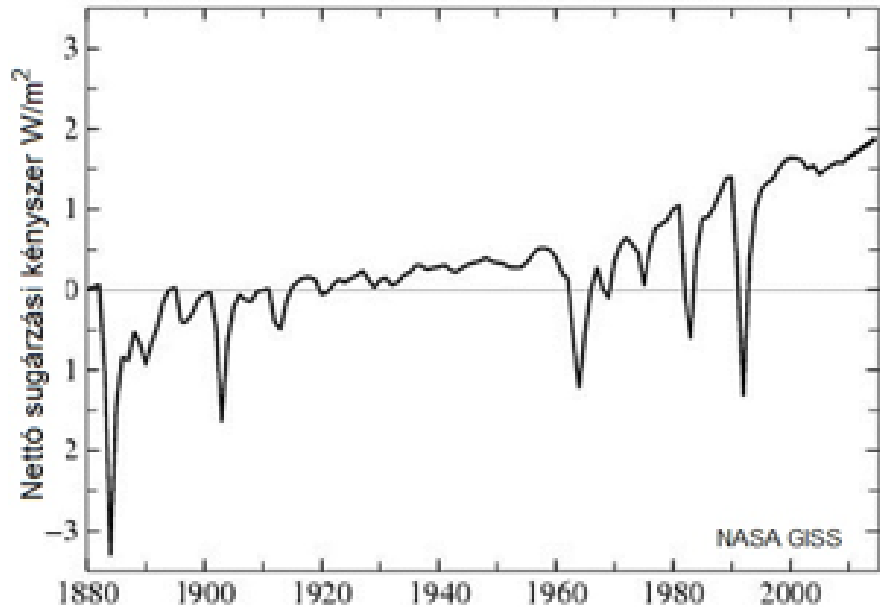
EPA 2014 Az üvegház hatású gázok globális kibocsátása

Szén-dioxid ekvivalens kibocsátás: Adott üvegházgáz kibocsátása egyenértékű (ekvivalens) azzal a szén-dioxid kibocsátással, amely adott idő alatt ugyanolyan mértékű sugárzási kényszert (Wm⁻²) vált ki, mint amelyet az adott üvegházgáz, azaz azonos mértékben járulhat hozzá a globális felmelegedéshez. Egyensúlyi klímaállapotban a légkör felső határán beérkező és azon távozó sugárzási energia különbözete nulla. A sugárzási intenzitás megváltozása a sugárzási egyensúlyt megbontja. A sugárzási kényszer (W/m²) azt mutatja meg, hogy egy gáz adott koncentrációjú légköri jelenlétének megemlése mellett mennyivel változik a felszín közeli légréteg energiaháztartása. Mértékegysége W/m². A sugárzási egyensúlyt a klímaállapotnak az új feltételekhez való igazodása állítja vissza. A sugárzási kényszer ismeretéből megbecsülhető az általa okozott felszíni hőmérséklet-változás mértéke.

Hivatalának (EPA) adatai szerint az üvegházhatású gázok globális emissziója a világon már 2010-ben meghaladta a 45 milliárd szén-dioxid ekvivalens tonna kibocsátást. Általában a kibocsátást szén-dioxid ekvivalensben adják meg, vagyis megadják azt a szén-dioxid mennyiséget, mely ugyanakkora felmelegedést okozna, mint az adott mennyiségű másik üvegházhatású gáz. A gázok közül 1990 óta egyedül a szén-dioxid emisszió növekedett szignifikánsan. A legnagyobb kibocsátók Kína 30%, az Egyesült Államok 15% és az Európai Unió 9%.

A NASA Goddard Űrkutató Intézete (GISS) a jelenlegi globális éghajlati modellekkel számítógépes szimulációkat végzett és megbecsülte a legfontosabb sugárzási kényszerek hatékonyságának változásait 1880-2014 között.

A szimulációk alátámasztják, hogy a legnagyobb pozitív sugárzási kényszert az éghajlati rendszeren, az üvegházhatású gázok növekedése okozza. A troposzférában megjelenő aeroszolok visszaverik a napsugárzást, ezért hűtő hatásúak. A vulkánkitörésekből származó sztratoszferikus aeroszolok rövidtávon (1-2 év) nagymérté-



A klímaváltozáshoz hozzájáruló sugárzási kényszerek eredője

kü negatív hűtő hatással rendelkeznek. 1880 óta a napsugárzás intenzitása keveset változott és nem járult hozzá jelentősen a klímaváltozáshoz.

Összegezve a komponenseket nyerjük a nettó sugárzási kényszert, amely 2014 végére megközelítette a 2 W/m²-t. Ez az

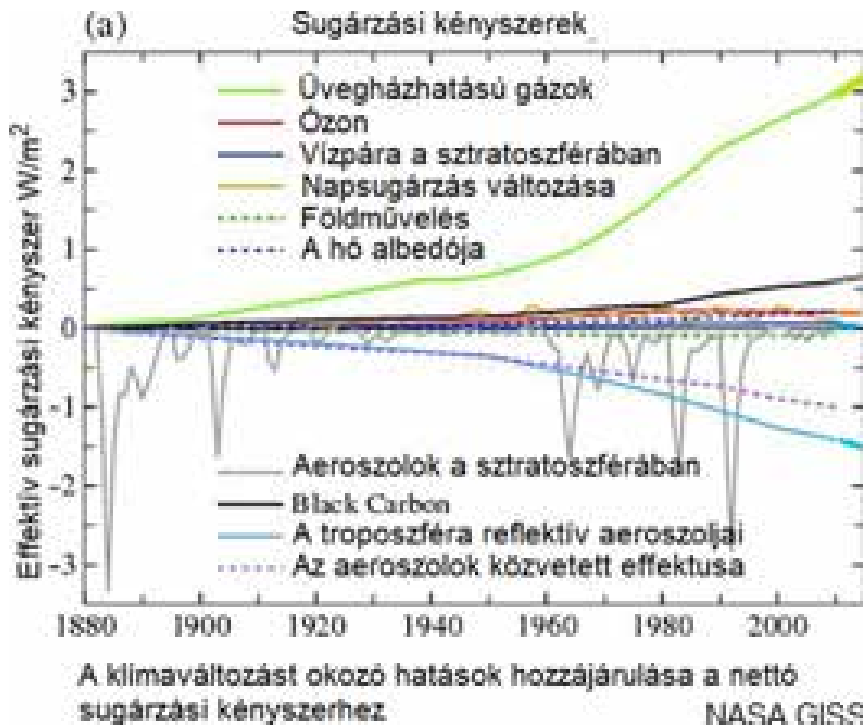
érték nem tűnik soknak összehasonlítva a légkört érő napsugárzás által okozott 342 W/m² átlagos sugárzási kényszerrel (Kémiai Panoráma 15. szám). Ennek ellenére a 2 W/m² többlet sugárzási teljesítmény a felelős, az időszak kezdete óta folyó klímaváltozásért és az átlagos felszíni hőmérséklet ~1,4 °C növekedéséért.

Az üvegházhatású gázok globális emissziójához az erőművek üzemeltetése, az ipar, a közlekedés és a mezőgazdaság járul hozzá legnagyobb mértékben.

Érdekes megjegyezni, hogy a növekvő légközelkedés az összes CO₂ emisszió 2%-t teszi ki. Ez csak 12%-a az összes közlekedéstől származó CO₂ kibocsátásnak.

AZ ÉGHAJLATVÁLTOZÁS KÖVETKEZMÉNYEI

A felmelegedés, a lehulló csapadék, a hó és a jég mennyiségének megváltozása a Föld számos területén megváltoztatta a hidrológiai rendszereket. Ez befolyással van a vízforrások mennyiségére és minőségére is. Az óceánok savasodása jelentős hatással van a tengeri élőlényekre. Számos földi, édesvízi és tengeri faj a folyamatban lévő éghajlatváltozás miatt elmozdul földrajzi helyéről, megváltoztat-



A klímaváltozást okozó hatások hozzájárulása a nettó sugárzási kényszerhez
NASA GISS



ja szezonális tevékenységeit, migrációs útjait, és faji kapcsolatait. Az éghajlatváltozás természetes eredményekre gyakorolt negatív hatása nagyobb, mint a pozitív hatásai.

A korábbi éghajlatváltozások ókori civilizációk felemelkedését és bukását is okozták. A növénytermesztés *ellehetetlenülése* korábban számos népvándorlás kialakulását okozta. Foglalkoznunk kell az éghajlatváltozás előrelátható követ-

kezményeinek elkerülésével, de legalább is enyhítésével.

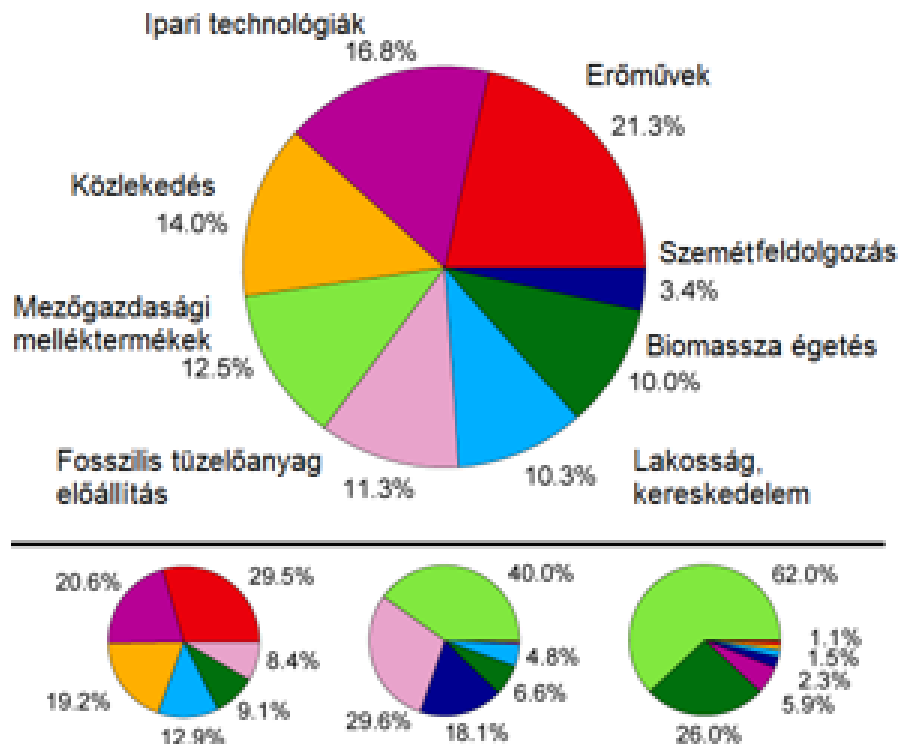
Az Egyesült Nemzetek Környezetvédelmi Programja (UNEP) és a Világ Meteorológiai Szervezete (WMO) 1988-ban létrehozott egy éghajlatváltozással foglalkozó kormányközi munkacsoportot (IPCC). A munkacsoportnak jelenleg 195 ország a tagja. Az IPCC öt évente összegyűjti az éghajlatváltozással kapcsolatos tudományos adatokat és összefoglalót készít az éghajlatváltozással kapcsolatos tudás jelenlegi állapotáról, potenciális környezeti és társadalmi hatásairól, és javaslatokat készít a kormányok részére a klímaváltozás hatásának enyhítésére, a várható következmények elkerülésére. Legutóbb a helyzetképről és várható hatásairól 2014-ben kiadott ötödik összefoglaló véleményben az alábbiakra hívták fel a kormányok figyelmét:

- A jelenlegi klímaváltozás alapvető oka az üvegházhatású gázok, elsősorban a szén-dioxid növekvő kibocsátása. A felme-

legedés előtti időkhöz viszonyított 2° C-os hőmérsékletváltozás elkerülése érdekében szükséges az üvegházhatást okozó gázok légköri koncentrációját körülbelül 450 ppm CO₂-egyenértéken vagy annál alacsonyabb értéken stabilizálni. Tekintettel arra, hogy jelenleg megközelítettük ezt az értéket, nagymértékű változásokra van szükség az energiarendszerekben, a növénytermesztésben és a közlekedésben. A stabilizáció e szintjének elérésére a jelenleginél gyorsabb javulásra van szükség az energiahatékonyság terén. Szükség van a megújuló energiaforrások megszorozására, az alacsony széndioxid-kibocsátású energiaellátás közel megnegyeszerzésére 2050-ig. Ha 2030-ig nem növeljük meg erőfeszítéseinket az üvegházhatású gázok kibocsátásának csökkentésére, a későbbiekben még nehezebbé és drágábbá fog válni a 2 fokos felmelegedés stabilizálása.

2014 óta a felmelegedés tovább nőtt. A globális klímaváltozásról szóló jelenlegi előrejelzések borúlátóak. A kidolgozott klímaszcenáriók azonban ma még csak az előrelátható, kis valószínűségű, katasztrófa-ugrásoktól mentes változásokat számszerűsítik. A figyelembe vett külső tényezők felölelik az üvegházhatású gázok, a szulfát- és a szén-tartalmú aeroszolok direkt hatását. Más bizonytalanul prognosztizálható, regionálisan nagyon különböző módon ható tényezőket, jelenleg még nem vesznek figyelembe.

Pálinkás Gábor



FORRÁSOK

IPCC honlap
 WGI honlap: *The Physical Science Basis*
 WGII honlap: *Impacts, Adaptation, and Vulnerability*
 WGIII honlap: *Mitigation of Climate Change*
 C2ES summaries of the Fourth Assessment Report
<https://www.epa.gov/climate-indicators>
 NASA: *Climate Change and Global Warming*
<https://earthobservatory.nasa.gov>
<http://worldoceanreview.com/en/wor1/oceanchemistry>

AKI Kíváncsi Kémikus kutatótábor



25 diák, 12 kutatási téma, 26 témavezető,
ismerkedés, labormunka, kirándulás, labormun-
ka, találkozás régi táborozókkal, labormunka,
játék, labormunka, előadások,



2016. június 26. és július 2. között az MTA Természettudományi Kutatóközpontban került sor a nyolcadik AKI Kíváncsi Kémikus kutatótáborra.

2009-ben indítottuk el az „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótábor sorozatunkat, amelyben évről évre 25 diáknak adunk lehetőséget arra, hogy kipróbálhassák, milyen kémiai kutatással foglalkozni. A pályázat útján kiválasztott tehetséges, érdeklődő középiskolások egy héten keresztül valamely kutatási témára koncentrálnak dolgozhatnak a Természettudományi Kutatóközpont laboratóriumaiban. Munkájukban irányítást az adott terület szakértőitől kapnak, miközben különleges anyagokat, eljárásokat ismerhetnek meg, megtanulhatják bonyolult műszerek működési elvét és kezelését. A kapott mérési adatokat a kutatókkal együtt kiértékelik, az eredményekre magyarázatot keresnek, majd elő-

adásba, dolgozatba foglalják tapasztalataikat.

A kutatótábor programja és a résztvevők előadásainak vetített anyagai megtalálhatók a Kutatóközpont honlapján. <http://www.ttk.mta.hu/intezetek/anyag-es-kornyezetkemiai-intezet/nyari-kutatotabor-2/>

A 2016. évi nyári kutatótáborban elvégzett munkáról készült beszámolók közül hármat mutatunk be a következőkben, melyeket azok a diákok írták, akik a spektroszkópia, a polimer kémia és a gyógyszertervezés rejtelmeivel ismerkedhettek.

Lendvayné Győrik Gabriella
a kutatótábor szervezője

”
A tehetséges,
érdeklődő középiskolások
egy héten keresztül
valamely kutatási
témára koncentrálnak
dolgozhatnak a
Természettudományi
Kutatóközpont
laboratóriumaiban

”



Az óriásmolekulák csodálatos világa

A tábor előtt a polimerekre gondolva szürke PVC padlók, hosszú, narancsszínű csövek és gumikacsák jutottak az eszünkbe, a modern élet elengedhetetlen és mégis - valamilyen módon - kissé visszataszító teremtményei. Azért sejtettük, hogy nem egészen ezekkel foglalkozik a polimer kémia, de ismerjük el, az ember nehezen birkózik meg azokkal a félreértésekkel és sztereotípiákkal, amik az évek során beleivódtak az agyába, különösen annak sötét és kevésbé látogatott zugaiba. Valami újat szerettünk volna látni, és a címben a polimerek világát ígérték nekünk, így hát úgy döntöttünk, elindulunk erre a kalandra...



A laborba belépve annak hangulata azonnal magával ragadott minket, pedig „csak” egy szokványos kutatólabor kellékeit láttuk magunk körül: berendezéseket, amiket sohasem láttunk még, vegyszereket, amikről még csak nem is hallottunk eddig és a legfontosabb, akinek a kezében mindezek életre kelnek: a Kutató. Munkánk a felsoroltak megismerésével vette kezdetét. Témavezetőink elmagyarázták nekünk a laboreszközök működését; megtudhattuk, hogyan működik az elszívófülke, a táramérleg, a kesztyűs doboz, a rotációs bepárló készülék, a spektrofotométer, az NMR berendezés és számtalan egyéb műszer, készülék. Megtanították nekünk a munkánkhoz szükséges elméleti alapokat, és eközben megismerhettük őket, a kutatókat is. Sokszor elképzeltük már, milyen lehet egy laborban dolgozni, de azt soha nem gondoltuk volna, hogy az izgalom ellenére, amit az új dolgok megismerése okoz, ilyen közvetlen és barátságos hangulat uralkodhat. Mindezek után

megkezdhattuk a gyakorlati munkát: akrilnitril monomert polimerizáltunk különböző módokon. Ez azt jelenti, hogy az akrilnitril kisméretű, egyforma molekulái egy „óriásmolekulává” (polimer) kapcsolódtak össze.

A polimerizációhoz először meg kellett tisztítani az akrilnitril monomert, hogy eltávolítsuk belőle a spontán polimerizációt megakadályozó inhibitorokat. Ezt a műveletet úgy végeztük el, hogy a monomert egy bázisos alumínium-oxid port tartalmazó oszlopon eresztettük át, illetve vákuumdesztillációt alkalmaztunk. Ezután a tisztított monomerünkhöz hozzáadtuk az iniciátort, a polimerizáció kezdőlépését indító molekulát. Ez jelen esetben

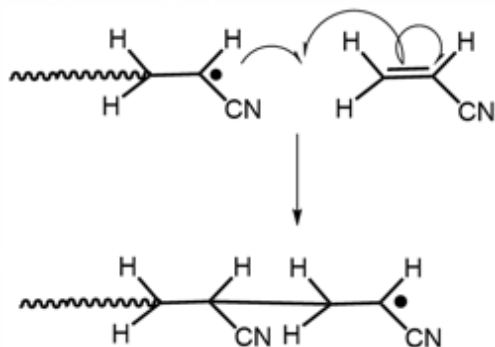
ammónium-perszulfát volt, amely tetrametil-etilén-diamin segítségével megindította a láncnövekedést. Ez lényegében úgy történt, hogy az iniciátormolekula fény hatására bomlott, így egy gyök, vagyis párosítatlan elektront tartalmazó molekula keletkezett, amely úgy próbált stabilizálódni, hogy kötést alakított ki egy akrilnitril molekulával.

„
A kapott polimer
oldatok már ránézésre
is különleges
tulajdonságokat
mutattak.”



1. ábra: A vákuumdesztilláló összeállítása

Így azonban erre került rá a párosítatlan elektron, amely lehetővé tette, hogy az előző monomerhez még egy monomer kapcsolódjon, és ez így folytatódott egészen addig, amíg a párosítatlan elektron meg nem találta a párját egy másik gyökön, így lezárva a folyamatot (2. ábra).



2. ábra: Az akrilnitril gyökös polimerizációjának sematikus ábrázolása

Egy másik eljárással, élő polimerizációval is elvégeztük a polimerizációt. Ezzel a módszerrel a polimerizációs szakasz lezáródását tudjuk szinte a végtelenségig elhúzni, illetve, ha be is következik a lánczáródás, a kötést fel tudjuk szakítani, és tovább folytatódhat a polimerlánc építése. Itt a monomerünkhöz és iniciátorunkhoz (etil-2-bromoizobutirát) réz katalizátort és Me6TREN komplexképzőt adtunk. Az első, a gyökös polimerizációt kb. 10 percig végeztük, a második, az élő polimerizáció pedig egész éjjel tartott. Mindkét reakciótypust szobahőmérsékleten, keverőbabával kevertetve hajtottuk végre. A reakciókat légmentesen lezárt, átnitrogénezett üvegekben végeztük. A keletkezett vegyületek vizsgálatához mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) módszert használtunk. (A módszerről ugyan olvastunk már

korábban, de az nagyon bonyolultnak tűnt, nem is értettük, hogyan működik az NMR berendezés. Témavezetőink magyarázatai után minden világosabb lett, és izgatottan vártuk, hogy megláthassuk a berendezést. Akkor lepődtünk meg igazán, amikor megpillantottuk a komplikált műszert, hiszen az úgy nézett ki, mint egy közönséges villanybojler.) A kapott polimer oldatok már ránézésre is különleges tulajdonságokat mutattak. Az egyiknek narancssárgás színe volt, a másik a zöld árnyalatával bírt. Az oldatokat NMR-rel vizsgálva megtapasztalhattuk a kísérletezésnek azt a furcsaságát, hogy sohasem lehet tudni, mire számíthatunk, a kapott jelek ugyanis nehezen térhetek volna el jobban a várttól. Mint később kiderült, ennek az volt az oka, hogy a keletkezett polimerünk nem oldódott hagyományos NMR oldószerekben, mint pl. deuterált kloroform, deuterált víz, deuterált metanol, deuterált tetrahidrofurán. (A deuterált jelző azt jelenti, hogy az oldószer molekuláiban a hidrogént deutérium helyettesíti.) Végül aztán deuterált dimetil-szulfoxid oldószer segítségével sikerült igazolni a polimer létrejöttét.

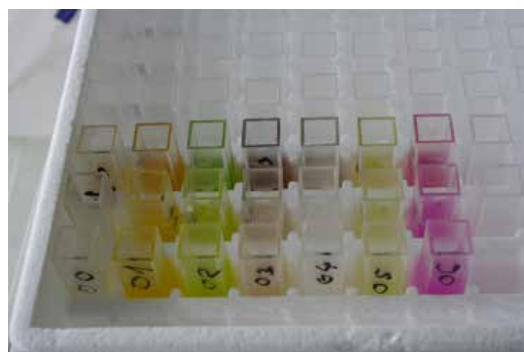
A homopolimerek előállítását követően megpróbálkoztunk kopolimerek előállításával, melyeket két vagy több fajta monomer épít fel. Akrilnitrilből és dimetil-akrilamidból két fajta kopolimert állítottunk elő gyökös polimerizációval: az egyik egyenlő, a másik 1:9-es arányban tartalmazott akrilnitrilt és dimetil-akrilamidot. Talán az egész hét alatt, amit a kutatóközpontban töltöttünk, ez a kísérlet adta a leglátványosabb eredményt. A gyors reakció során mindkét esetben térhálós polimer képződött, melyek állagát leginkább a kocsonyához lehetett hasonlítani. A reakció gyorsaságát az mutatja a legjobban, hogy a mágneses keverőbaba egyik pillanatról a másikra megállt az edényben. A keletkezett anyag (3. ábra) nem oldódott semmilyen oldószerben, csupán megduzzadt az oldószerek hatására. A jelenség



3. ábra: A polimerünk



érthetővé válik, ha magunk elé képzeljük a polimer szerkezetét, melyben a láncok több helyen is összekapcsolódnak, és úgy töltik ki a teret, mint egy térbeli háló. Duzzadásakor az oldószer behatol a polimerbe, és „széthúzza” annak szerkezetét. Érdekes eredményeket adott a poli-akrilonitril fémionokkal alkotott komplexének vizsgálata. Ennek során az előzőleg gyökös polimerizációval előállított polimerünket dimetil-sulfoxid oldószerben oldottuk, majd ehhez adtuk hozzá a különböző fémionok (Cu(II), Ag(I), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Co(II)) azonos koncentrációjú oldatait (4. ábra).



4. ábra: A fém sók oldatai

Arra voltunk kíváncsiak, hogy kapcsolatba lépnek-e a fémionok a polimer vagy a monomer molekulákkal. Spektrofotométerrel végeztünk vizsgálatokat. A látható fény hullámhossz-tartományában tanulmányoztuk az abszorbancia, vagyis a fényelnyelés változásait, és ebből következtettünk a molekulák szintjén történt változásokra. Mértük a fém sók-, a monomer-, a polimer oldatainak, valamint a fémion-monomer és a fémion-polimer rendszerek abszorbanciáját. Ha a monomerünk vagy a polimerünk kémiai kapcsolatba lépett a fémionokkal,

akkor a fémion-monomer vagy a fémion-polimer oldatok abszorpciós spektrumának különböznie kellett a külön a fémiont és külön a monomert, illetve a polimert tartalmazó oldatok abszorbanciájának összegétől. Kísérleteinkben azt találtuk, hogy a fémionok közül az Ag(I) ion lépett kémiai kapcsolatba a polimerünkkel, hiszen hatására nagyobb mértékben nőtt meg a polimer oldat abszorbanciája, mintha egyszerűen összegződött volna az oldatok fényelnyelése (5. ábra).

A tábor végén egy rövid előadás keretében bemutathattuk az eredményeinket. Érdekes volt tapasztalni, hogy azzal sikerült igazán megérteni a munkánkat, hogy megpróbáltuk érthetően elmondani az egy hét alatt tanultakat, tapasztaltakat. Rákényszerültünk arra, hogy elgondolkodjunk olyan kérdéseken is, amik a témával nem foglalkozó emberekben merülhettek föl az óriásmolekulákkal kapcsolatban. Több hónappal a kutatótábor után boldogan gondolunk vissza azokra a napokra, melyeket olyan emberek társaságában töltöttünk, amilyenekké egy nap mi is válni szeretnénk. Témavezetőinknek köszönhetően teljesen új megvilágításba került a tudományról, a polimerekről és a kutatókról bennünk korábban kialakult kép.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőinknek, Bencskó Györgynek és Szabó Ákosnak, hogy egy életre megszerettették velünk a polimerek világát, és az MTA Természettudományi Kutatóközpontnak, hogy megszervezte ezt a felejthetetlen tábort.

Czakó Áron

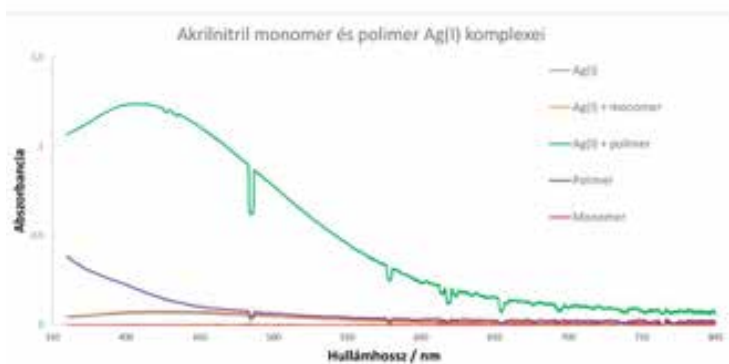
Nyíregyházi Krúdy Gyula Gimnázium

Valtner Tamás

Dositej Obradović Gimnázium és Közgazdasági Iskola,

Topolya, Szerbia

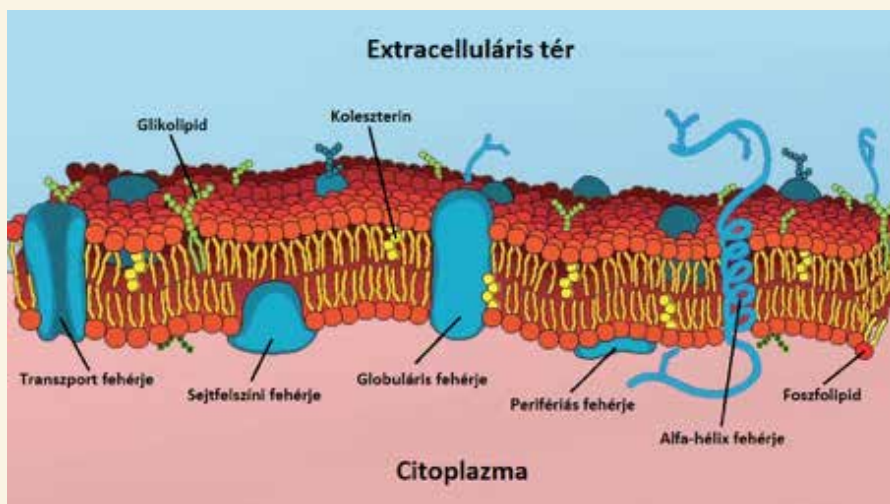
Témavezetők: Dr. Szabó Ákos és Bencskó György



5. ábra: Az Ag(I) ionok fényelnyelésének megváltozása a polimerrel való kölcsönhatás miatt

Hogyan épül fel

Testünk legkisebb egységei a sejtek, amelyek funkciója rendkívül sokoldalú, egy-egy sejtben párhuzamosan akár több ezer biokémiai reakció is végbemehet. Ennyi reakció egyszerre történő lejátszódásához egymástól elkülönülő reakcióterekre van szükség, melyek elválasztása membránok által valósul meg.



1. ábra A sejtmembrán felépítése

A sejteket kívülről szintén biológiai membrán, a sejtthártya borítja. A sejtmembrán, hasonlóan a sejten belüli membránokhoz, több feladatot is ellát: egyrészt a sejt belseje (citoplazma) és a külső környezet (extracelluláris tér) elhatárolásáért felelős, másrészt az azok közötti anyagforgalmat teszi lehetővé a beépült transzportfehérjék révén. További funkciója, hogy jelölőfehérjék révén azonosíthatóvá teszi a sejtet, a receptorfehérjék pedig a külvilágból érkező, a sejt szabályozásához szükséges jeleket fogadják.

Sejtmembrán modellek

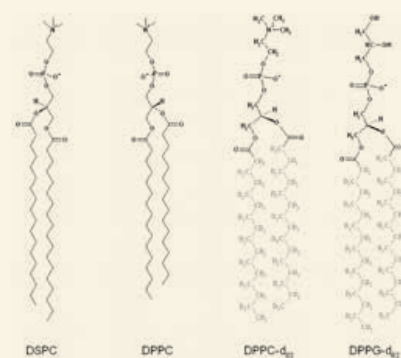
A sejtmembrán alapját képező foszfolipidek jelentős szerephez jutnak a gyógyszerkutatásban. Liposzómás rendszerek alkalmazása például a hatóanyag célzott bejuttatását teszi



lehetővé a szervezetbe. Munkánk során a sejtthártyát kétdimenziós foszfolipid kettősréteggel modelleztük. A sejtmembrán felépítése természetesen ennél összetettebb, többek között a rétegbe beépült fehérjék miatt, de az általunk elkészített egyszerű modellnél ettől eltekintettünk. A foszfolipidek olyan makromolekulák, amelyekben a glicerint két karbonsav és egy foszforsav észteresíti. Kettősréteg kialakítására amfipatikus jellegük miatt képesek: az apoláris, hidrofób oldalláncok egymás felé fordulnak, míg a poláris, hidrophil fejcsoportok a vizes fázis felé mutatnak.

Munkánk során kutatótársunkkal, Felföldi

A sejtmembrán alapját képező foszfolipidek jelentős szerephez jutnak a gyógyszerkutatásban.



2. ábra Foszfolipidek szerkezeti képlete

Lucával közösen négyféle lipiddel dolgoztunk, ezek a következők: a DSPC (Disztearoil-foszfatidil-kolin), a DPPC (Dipalmitoil-foszfatidil-kolin), a DPPC-d₆₂ (Deuterált dipalmitoil-foszfatidilkolin), illetve a DPPG-d₆₂ (Deuterált dipalmitoil-foszfatidil-glicerin). A megfelelő szerkezeti képleteket a 2. ábra mutatja. A DPPC-d₆₂ illetve a DPPG-d₆₂ lipidek nevében a d₆₂ arra utal, hogy az alkilláncokban a próciumatomokat azokkal gyakorlatilag mindenben azonos tulajdonságú, de eltérő atomtömegű deutériumatomok helyettesítik.

a sejtmembrán?



3. ábra Langmuir filmmérleg

Langmuir-filmmérleg

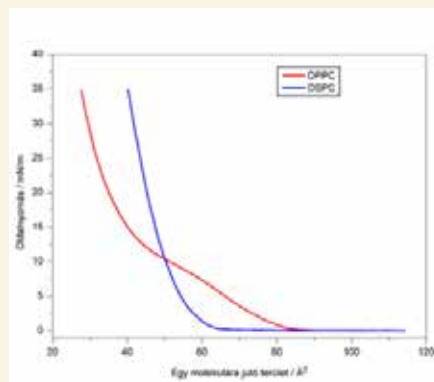
A mono- és kettősrétegek készítésében és azok részleges vizsgálatában a Langmuir-filmmérleg volt segítségünkre, mely a 3. ábrán látható.

A filmmérleg fő egysége egy kétszer desztillált vízzel feltöltött teflonkád, amelyre két gát fekszik rá. Ezek távolságának csökkentésével nyomható össze a vízfelszíni lipidréteg. Az erőmérő a vízbe merülő ún. Wilhelm-lemmez közvetítésével az oldalnyomás mérésére szolgál. Definíció szerint az oldalnyomás nem más, mint a tiszta vízfelszín felületi feszültségének és a felületaktív anyag felvitelét utáni felületi feszültségének a különbsége. A lipideket kis koncentrációjú kloroformos oldatuk formájában fecskendővel jutattuk a vízfelszínre.

Izoterma

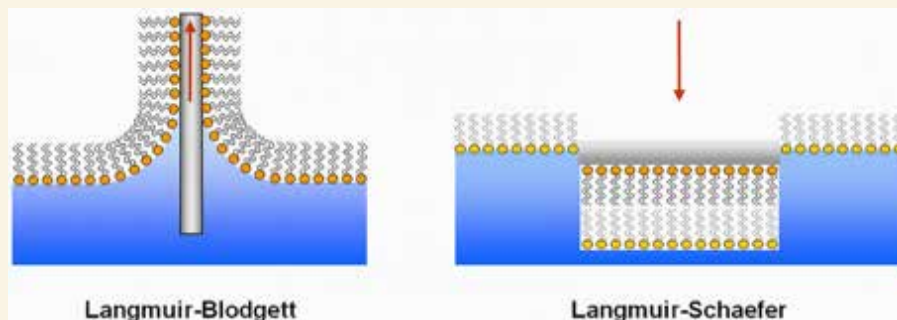
A foszfolipidek felületaktív anyagok lévén megváltoztatják a felületi feszültséget. Ennél fogva az izoterma – amely az oldalnyomást (mN/m) az egy molekulára jutó terület (\AA^2 /molekula) függvényében ábrázoló görbe – alkalmas azok vízfelszíni monorétegének jellemzésére. Munkánk során a DSPC és a DPPC izotermáit vettük fel, ezeket a 4. ábra mutatja.

A gátak zárásával csökken a molekulák rendelkezésére álló felület nagysága és így azok rendezettsége nő. Az így kialakuló kétdimenziós lipid réteg állapotai analógiát mutatnak az általánosan ismert,



4. ábra DSPC és DPPC monorétegek izotermái

három-dimenzióban tárgyalt halmazállapotokkal. Abban a szakaszban, amelyben az egy molekulára jutó terület nagy, a réteg gáz halmazállapotúnak tekinthető – ekkor még gyakorlatilag semmiféle rendezettséggel nem bír. Az egy molekulára jutó terület csökkentésével a molekulák rendezettsége növekszik, a monoréteg előbb folyékony majd szilárd halmazállapotba jut, amit az oldalnyomás növekedése mutat. A DPPC molekulának két, tulajdonságaikban csak csekély mértékben eltérő folyékony halmazállapota van: az expandált és a rendezettebb kondenzált állapot. Ez magyarázza az izotermáján megjelenő közel vízszintes szakaszt (platót), mivel ekkor a két állapot közötti finom átmenet zajlik le az oldalnyomás vártnál kisebb megváltozásával.



5. ábra A Langmuir-Blodgett és a Langmuir-Schaefer eljárás

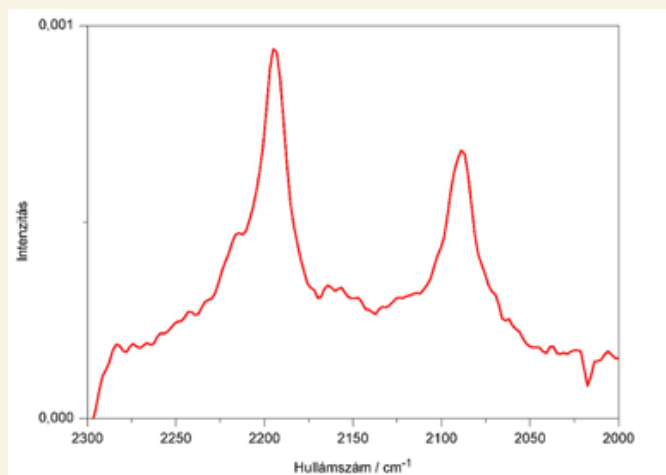
Szilárd hordozós mono- és kettősrétegek előállítás

A vízfelszíni monoréteg vizsgálata után a lipidréteget szilárd hordozóra (kvarc prizmára, illetve CaF₂ ablakra és prizmára) vittük át az ún. Langmuir-Blodgett eljárással. A hordozót belemerítettük a filmmérleg vízzel telt kádjába, majd a lipidek felvitelét követően alkalmas értéken tartott oldalnyomás mellett lassan kiemeltük. A folyamatot az 5. ábra illusztrálja.

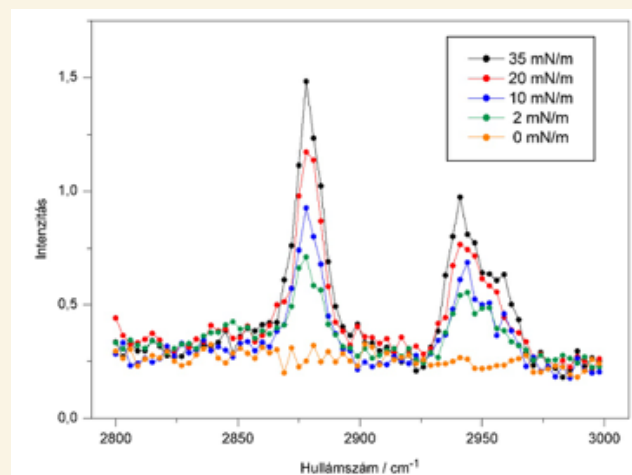
A második réteg felvitelére a Langmuir-Schaefer eljárással (lásd 5. ábra) történt. Először egy újabb lipidréteget hoztunk létre a filmmérleg felszínén, majd ehhez lassan közelítve vízszintesen hozzáértettük a monoréteggel előzőleg bevont hordozót. A két lipidréteg találkozásakor kialakul a kívánt kettősréteg, amely a hordozó kiemelésével is megmarad. Ezzel a módszerrel készíthetünk szimmetrikus, illetve aszimmetrikus kettősrétegeket is attól függően, hogy a két lépésben különböző, vagy azonos lipideket használunk.

IR színekép

Az infravörös spektroszkópia gyakran használt analitikai módszer egy adott vegyület szerkezetének azonosítására. Az infravörös fénysugárral megvilágított minta bizonyos frekvencia-tartományokban több sugárzást nyel el,



6. ábra DPPC-d62 monoréteg IR színeképe



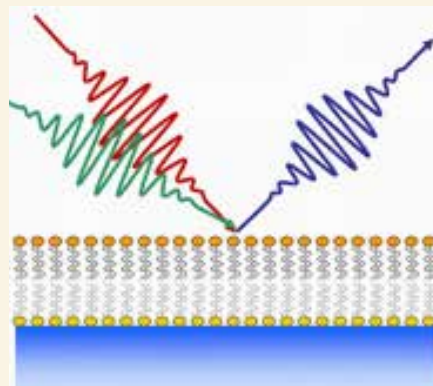
8. ábra DSPC monoréteg SFG színeképei különböző oldalnyomások mellett

amely az atomokat nagyobb amplitúdójú molekulán belüli rezgésre készíti. Az elnyelt sugárzás és a gerjesztett molekularezgés frekvenciája megegyezik, vagyis a színeképen megjelenő sávokból (amelyek a nagyobb mértékű elnyelődést jelzik) következtethetünk a mintában található atomcsoportokra.

Egy CaF₂ ablakra mint hordozóra felvitt DPPC-d62 monorétegről készítettünk IR színeképet (6. ábra). A 2 000 - 2 300 cm⁻¹ hullámszám tartományon jelentkező két sáv a CD₂ csoportok szimmetrikus és antiszimmetrikus nyújtórezgéseinek felelnek meg. Ezek jelenléte a monoréteg felvitelének sikerességéről tanúskodik.

Összefrekvencia-keltési spektroszkópia

További méréseinket összefrekvencia-keltési (röviden SFG) spektrométerrel végeztük. A mérés elve a következő: egy változtatható hullámhosszú infravörös és egy változatlan hullámhosszú zöld lézersugarat fókuszálunk a vizsgált minta egy pontjába. A két fénysugár összegződését követően a mintát elhagyó sugárzást detektáljuk. A mérést több hullámhosszon elvégezve kapjuk meg a színeképet, amely ott lesz intenzív, ahol az infravörös sugárzás és egy felszínhez közeli atomcsoport rezgési frekvenciája megegyezik. A



7. ábra Összefrekvencia-keltési spektroszkópia működési elve

módszer sajátossága, hogy csak a határfelületen elhelyezkedő molekulák rezgéséről kapunk képet, mivel a frekvencia-összegzés a tömbi (belső szimmetriával rendelkező) fázisban nem történik meg.

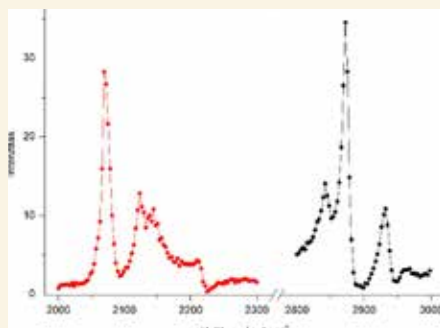
Monoréteg SFG színeképe különböző oldalnyomások mellett

DSPC oldat felhasználásával készített vízfelszíni monoréteget vizsgáltunk különböző oldalnyomás mellett. A felvett SFG színeképek a 7. ábrán láthatóak, amelyek a réteg rendezettségi viszonyairól is információt szolgáltatnak. Az oldalnyomás növekedésével nőtt a réteg rendezettsége

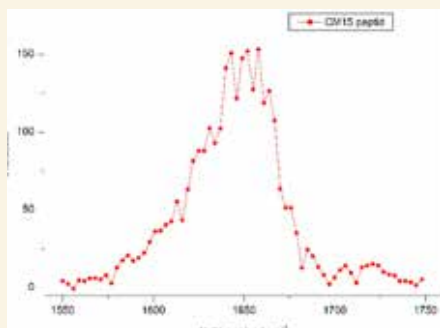
(amint azt már az izotermáknál megállapítottuk), és ennek következtében a detektált jel intenzívebb lett. A jelintenzitás növekedéséhez az is hozzájárult, hogy egyben az egységnyi felületre és így a megvilágított pontra jutó molekulák száma is nőtt.

Kettős lipidréteg vizsgálata

A kettősréteg készítésekor a szilárd hordozóra először a Langmuir-Blodgett eljárással egy DSPC monoréteget, majd erre a Langmuir-Schaefer eljárással egy DPPC-d62 réteget vittünk fel. Szilárd hordozóként egy kvarc prizmat használtunk. A két különböző foszfolipidből álló kettősréteg nem rendelkezik belső középpontos szimmetriával, így vizsgálható az összefrekvencia-keltési spektrométerrel. A deuterált DPPC használatával lehetőség nyílt a mérés során a két réteg megkülönböztetésére. A két lipid oldalláncaiban jelen levő CH₃ és CD₃ csoportok nyújtórezgéseinek frekvenciái ugyanis különböznek, és így más hullámszám-tartományon jelentkeznek, ahogyan azt a 8. ábrán látható színeképen is megfigyelhetjük. A 2 000 - 2 300 cm⁻¹ közötti tartományon a DPPC-d62, míg a 2 800 - 3 000 cm⁻¹ közötti tartományon a DSPC réteg jelenik meg.



9. ábra DSPC/DPPC-d62 kettősréteg SFG szinképe

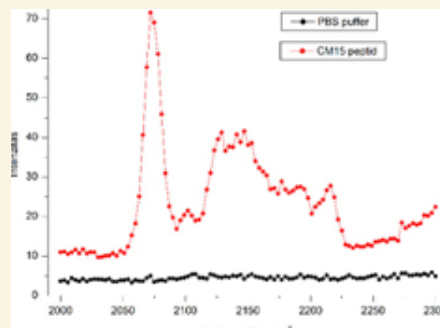


10.b. ábra DPPG-d62/DPPG-d62 kettősréteg SFG szinképe CM 15 peptid oldatának befecskendezését követően; amid csoport nyújtórezgésének tartománya

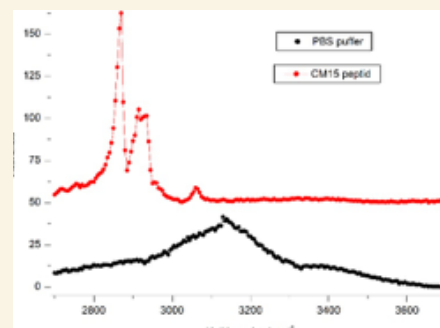
CM 15 peptid hatása a DPPG-d62 kettősréteg szerkezetére

A CM 15 peptid egy antimikrobiális peptidet utánzó szintetikus molekula, amely a Cecropin-A és a Melittin bizonyos szegmenseiből épül fel (szám szerint 15 aminosavból, innen az elnevezése). A tábor utolsó napjaiban ennek az anyagnak a hatását vizsgáltuk az egyszerű sejtártya modell szerkezetére. A méréshez DPPG-d62 szimmetrikus kettős réteget vittünk fel CaF₂ prizmára, amelyet egyik oldalról vizes fázis (PBS pufferoldat) határolt. A CM 15 peptid oldatának befecskendezését megelőzően és azt követően is SFG szinképeket vettünk fel a kettős rétegről különböző hullámszám tartományokon – ezek láthatóak a 10.a., 10.b. és 10.c. ábrákon.

A mérési eredményekből az alábbiak derülnek ki: A CM 15 peptid amid (~1 650 cm⁻¹) és alkil csoportjaihoz (2 800 - 3 100 cm⁻¹ között) tartozó rezgési sávok

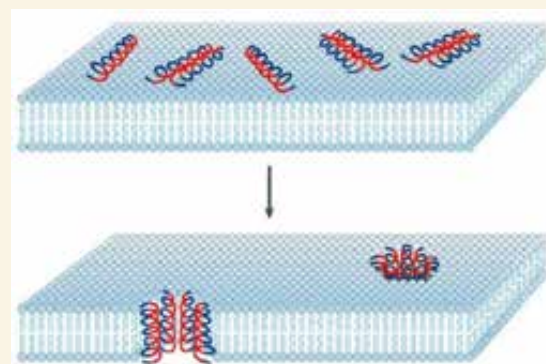


10.a. ábra DPPG-d62/DPPG-d62 kettősréteg SFG szinképe CM 15 peptid oldatának befecskendezését megelőzően és azt követően; CD3 és CD2 csoportok nyújtórezgéseinek tartománya



10.c. ábra DPPG-d62/DPPG-d62 kettősréteg SFG szinképe CM 15 peptid oldatának befecskendezését megelőzően és azt követően; CH és OH csoportok nyújtórezgéseinek tartománya

megjelenése a szinképeken a peptid molekulájának felületi rétegben való elhelyezkedéséről árulkodik. A sértetlen kettős réteg belső szimmetriájából adódóan a CD3 csoportok rezgése az SFG szinképeken nem jelentek meg. A CD3 csoportok rezgéseinek a CM 15 peptid oldat befecskendezését követő detektálása tehát azt mutatja, hogy a peptid valamilyen módon megbontotta a kettős réteg szimmetriáját. Ennek mechanizmusa a mai napig tisztázatlan, többféle elképzelés létezik. Ezek egyike a „barrel-stave” modell, amelyben a peptid hélixek egy köteget alkotva ágyazódnak be a lipid kettősrétegbe arra merőlegesen, hidrofób részeikkel a lipid felé, hidrofil részeikkel pedig a köteg belseje felé fordulva. Így a rétegen egy átjárható rés alakul ki (11. ábra).



11. ábra A „barrel-stave” modell

Összefoglalás

A tábor során Langmuir-fimmérleg segítségével létrehoztunk vízfelszíni monorétegeket, majd azokat szilárd hordozóra vittük fel mono- és kettősrétegeket állítva elő. A vízfelszíni monorétegről izotermát készítettünk, a szilárd hordozós rétegeket pedig infravörös és összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával vizsgáltuk. Végül azzal a kérdéssel foglalkoztunk, hogy egy antimikrobiális peptid milyen hatással van egy kettősréteg szerkezetére. Összességként elmondhatjuk, hogy a tábor egy hete során rengeteg új ismeretet szereztünk, sok általunk eddig nem ismert mérőműszerrel dolgoztunk, és bepillantást nyertünk a kutatói élet mindennapjaiba. Úgy gondoljuk, hogy az itt megszerzett tapasztalatok később is hasznunkra lehetnek.

A táborban megszerzett ismeretekért, tapasztalatokért és a felejthetetlen élményért köszönet illeti témavezetőinket, Mihály Juditot és Keszthelyi Tamást, akik a hét folyamán bevezettek minket a kutatás világába. A tábor szervezőinek köszönjük, hogy idén is megszervezték a tábort és lehetőséget teremtettek, hogy megismerkedjünk a kutatók mindennapjaival.

Balbisi Mirjam
Jedlik Ányos Gimnázium, Budapest
Marozsák Tóbiás
Óbudai Árpád Gimnázium, Budapest

Témavezetők: Dr. Keszthelyi Tamás és Dr. Mihály Judit

Gyógyszermolekula tervezése



A kutatásaink során számítógép segítségével olyan szerves molekulákat (ligandumokat) keresünk, amelyek képesek gátolni a Janus-kináz 1 (JAK1), illetve Janus-kináz 2 (JAK2) nevű fehérjék működését. Ezen óriásmolekulák túlműködése áll fenn bizonyos immunológiai betegségek esetén, és gátlással javítható a beteg állapota. A gátlás egy külső forrásból – jelen esetben gyógyszerből – származó inhibitorral, azaz gátlószerezrel történik. Ha a fehérje-inhibitor-komplex kialakulását egyensúlyi folyamatként értelmezzük, akkor a K egyensúlyi állandó képes arról képet adni, hogy milyen mértékben kötődik az inhibitor a fehérjéhez. Minél nagyobb ez az érték – illetve minél kisebb ennek reciproka, a Kd disszociációs állandó –, annál jobban kötődik az adott anyag (jelen esetben az inhibitor) a fehérjéhez. Mivel az ATP és a gátlószerez „versenyeznek” a fehérjemolekulák kötőhelyeiért, így egy nagyobb affinitású (kisebb Kd) ligandum hatékonyabban tudja gátolni az ATP kötődését, és ezáltal az enzimaktivitást.

FEHÉRJESZERKEZET-ALAPÚ, VAGY LIGANDUMALAPÚ?

Mi a fehérjeszerkezet-alapú ligandumdokkolással foglalkoztunk, vagyis a fehérje kötőzsebe alapján próbáltunk meg gátlószert találni, de van lehetőség ligandumalapú keresésre is. A

Napjainkban gyakran találkozunk gyógyszerekkel: vannak, akik már kisebb fejfájás esetén is rögtön a gyógyszeres dobozban keresik a megoldást, míg mások inkább próbálnak külső behatások nélkül boldogulni betegségük átvészélése során. Régebben hosszas próbálgatás és kísérletezés után tudtak az emberek gyógyszereket találni, ám a XX. században megjelentek a számítógépek, melyek idővel alkalmassá váltak bonyolult matematikai műveletek gyors elvégzésére, és így a gyógyszertervezés fejlődésében is nagy szerepük volt, és van.

különböző vegyületek tulajdonságait számítógéppel, egyedi „molekuláris ujjlenyomatok” segítségével tudjuk kódolni, és ezáltal könnyebbé válik a hasonlóság keresése az egyes molekulák között. Így ha már ismert egy jól kötődő ligandum, akkor lehetőség van hasonló vegyületek keresésére, melyek valószínűsíthetően szintén jól kötődnek a fehérjéhez. Ez a ligandumalapú keresés.

ALAPVÁZ ÉS SPIROVEGYÜLET

A vizsgált inhibitorokat két építőelemből állítottuk össze virtuálisan:

I) kétféle alapváz valamelyikéből, illetve

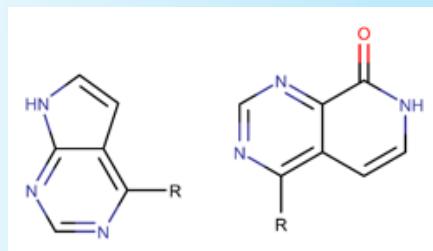
II) számos nitrogént, illetve bizonyos esetekben egyéb heteroatomot tartalmazó spirovegyületből.

A spirovegyületek olyan atomot tartalmaznak, amelyek több gyűrűt kötnek össze, és a gyűrűk összekötése egy atomon keresztül történik (ez jellemzően szénatom). Az alapvázak olyan vegyületek voltak, amelyekről a szakirodalomból tájékozódva ismeretes, hogy jól kötődnek az általunk kutatott JAK fehérjék vizsgált kötőzsebébe.

Az egyes ligandumokat a két építőelemből a MarvinSketch nevű programmal (<https://www.chemaxon.com/>

”
Egyesítettük a csalímolekuladatbázist az aktív molekulák adatbázisával

”
products/marvin/marvinsketch) készítettük el. A Markush Enumeration parancs segítségével gyorsan össze tudtuk illeszteni az alapvázakat a spirovegyületekkel. A két alapváz (1. ábra) meghatározott két atomjához egy-egy „R-csoportot” (R-group) illesztettünk, a spirovegyületek láncban megtalálható nitrogénatomjaihoz pedig egy



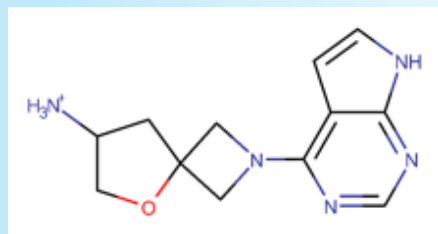
1. A ligandumok építéséhez általunk használt alapvázak. A különböző spirovegyületeket az „R-csoport” mentén csatoltuk a vázákhoz.



„R-csoport mellékletet” (R-group attachment) csatoltunk. A Markush Enumeration összekötötte az R-csoportokat az R-csoport mellékletekkel, így előállítva az alapvázak és a spirovegyületek számának szorzatával megegyező számú molekulát.

2D-BŐL 3D, A SOKBÓL MÉG TÖBB

A generált szerkezetek kétdimenziósak voltak (2. ábra), a valóságban azonban egy molekula általában háromdimenziós szerkezetű, és több konformációban (térbeli elrendeződésben) is előfordulhat, így a vegyületeket háromdimenziós formába is átalakítottuk. Miután a MarvinSketch elkészítette a 84 ligandumjelöltet, az egyes molekulákat a Maestro nevű programba exportáltuk (<http://schrodinger.com>), amely a ligandumdokkoláshoz használható számos funkciót tartalmaz, többek között képes meghatározni az egyes molekulák legvalószínűbb konformációit. Ennek megfelelően a gyógyszermolekula keresésének további szakaszaiban 84-nél több molekulával foglalkoztunk.



2. Egy ligandumjelölt a háromdimenziós átalakítás előtt. Általunk a 2-es sorszámot kapta.

SOK EZER ATOM PONTOS HELYE

A vegyületek különböző konformációinak megtalálása után következett a fehérjemolekulák (JAK1, JAK2) előkészítése. Egy, az interneten található fehérje adatbázisból, a Protein Data Bank-ből (PDB) importáltuk a proteinek szerkezetét. A Maestro képes a PDB-azonosítók értelmezésére, és azok megadásával gyorsan betölthetőek az óriásmolekulák háromdimenziós formában. A JAK1 (PDB-azonosító: 3EYG), illetve a JAK2

(PDB-azonosító: 3FUP) általunk használt szerkezeteit Röntgen-diffrakció segítségével határozták meg, ezért szükség volt a hidrogénatomok helyzetének pontosítására. Ez azért fontos, mert a dokkoláskor lényeges szempont a másodrendű kölcsönhatások – különösen a hidrogénkötés – jelenléte, helyzete és kötéshossza.

A DOKKOLÁS

A két fehérje, illetve a ligandumok előkészítését követte a dokkolás folyamata, amely a ligandumok fehérjébe történő beillesztését, és a lehetséges kötőkonformációk azonosítását jelenti. A Maestro nevű program a megfelelő paraméterek beállítását követően – melyet a Grid Generation parancs segítségével valósítottunk meg – elkészítette a dokkoláshoz szükséges fájlokat. Nagy adatbázis esetén ezután lehetőség van nagy teljesítményű számítógépek igénybevétele, mert maga a dokkolás esetenként órákig, akár napokig is eltarthat. A program a Ligand Docking funkcióval indítja el a dokkolást, melynek során a Maestro számos szempontot figyelembe véve minden kötőkonformációhoz hozzárendel egy pontszámot, amely alapján egy sorrendet állít fel a ligandumok között a fehérjéhez való kötődési hajlamuk alapján.

VÉLETLEN SORREND VAGY TUDATOS ILLESZTÉS?

Vizsgáltuk, hogy a számítógép mennyire „tudatosan” választotta azokat a vegyületeket, amelyeket a lista elejére sorolt. Retrospektív validálást (visszatekintő érvényesítést) végeztünk: egy adatbázis-kezelő program, a KNIME (<https://knime.org>) segítségével már ismert (kísérletileg megerősített) JAK1, és JAK2 inhibitorokat kevertünk feltételezhetően inaktív, úgynevezett csalímolekulákhoz. Az aktív inhibitorokat a ChEMBL adatbázisából, illetve Röntgen-szerkezetekből importáltuk. A csalímolekulákat pedig a DUD adatbázis (<http://dud.docking.org>) CDK2 kináz készletéből töltöttük be.

ADATBÁZISKEZELÉS

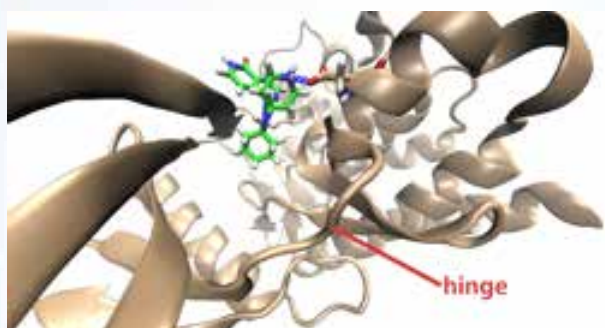
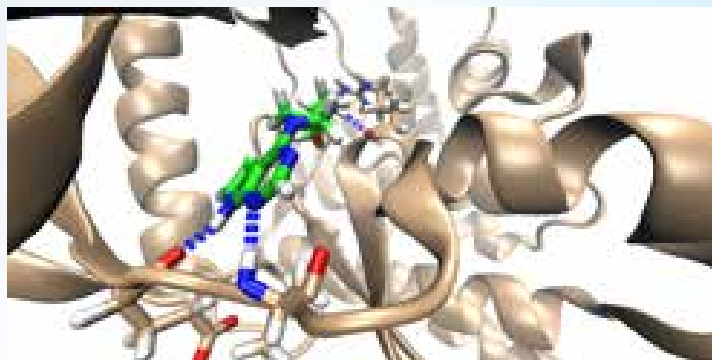
A KNIME képes adatokat olvasni, szűrni, szétválasztani, kiírni a megadott utasításoknak megfelelően. A program kezelőfelületével egyfajta folyamatábra készíthető, amelynek alapegységei a csomópontok (node-ok), melyek egymással összekötöttesben állnak. Számos fajtája létezik ezeknek az egységeknek; mind-egyik egyfajta feladatot lát el. Először az összes ligandumot beolvastattuk a programmal egy olvasó node segítségével. Ezt követően egy szűrést (a diverz szelekciót) végeztünk el: a program az utasításnak megfelelően kiválasztott az aktív ligandumokból 80 darabot úgy, hogy az egyes ligandumok a lehető legnagyobb mértékben különbözzenek egymástól. Összekötöttük az olvasó node-ot a diverz szelekciót végző csomóponttal, így utóbbi azokból az adatokból dolgozott, melyeket előbbi beolvasott. A 80 diverz molekula kiválasztására a ligandumalapú dokkoláshoz is használható molekuláris ujjlenyomatok alapján nyílik lehetőség.

Ezt követően egyesítettük a csalímolekula-adatbázist az előbb kiválasztott 80 aktív molekula adatbázisával, és egy író node-dal kiírtuk az összesített listát. Így egy újabb ligandumlistát kaptunk, amit dokkolhattunk a JAK1, illetve JAK2 fehérjék megfelelő kötőzseibeibe.

EREDMÉNYEK, ÉRTÉKELÉS

ROC-görbe segítségével ábrázoltuk a retrospektív validálás eredményét. Megkülönböztettük a csalímolekulákat az aktív molekuláktól, és egy grafikont készítettünk. A vízszintes tengely a csalímolekulák arányát (false positive rate – FPR), míg a függőleges tengely az aktív molekulák arányát (true positive rate – TPR) mutatja. Az ábrán található egy a vízszintessel 45 fokot bezáró egyenes, az jelöli azokat a pontokat, amelyeknél teljesül, hogy az aktív és az inaktív molekulák aránya megegyezik: ezt az egyenest akkor kapnánk, ha a számítógép véletlenszerűen sorolta volna be az aktív és inaktív molekulákat. Az egyenes feletti terület aztokat a pontokat jelöli, ahol igaz az, hogy az aktív

3. A Janus-kináz enzimhez (világosbarna szalag) kötődő 2-es sorszámú ligandum (zöld pálcika). A modell alapján a molekula jól kötődik a kötőzsebbe; kék színnel a várható hidrogénkötések láthatóak.



4. Az 52-es sorszámú ligandum (zöld pálcika) kötődése a JAK2-fehérjéhez. A képen megfigyelhető, hogy a vegyület viszonylag nagy a kötőzseb méretéhez képest, és nem is illeszkedik bele megfelelően; a jelölt hinge-régióhoz pedig nem is kapcsolódik, ami kulcsfontosságú lenne. Így azt a következtetést lehet levonni, hogy ez a molekula rosszul fog kötődni a proteinhez.

vegyületek aránya nagyobb, mint az inaktívaké, az egyesek alatti terület pedig azokat, ahol igaz, hogy az inaktív vegyületek aránya haladja meg az aktívakét. A dokkolás hitelességének bizonyításához az szükséges, hogy az aktív vegyületek legyenek nagyobb arányban, ezért minél nagyobb a görbe alatti terület, annál jobb a módszerünk az aktív molekulák kiválogatásában. A ROC-görbe eleinte meredek emelkedése azt is megmutatja, hogy nagy a korai dúsulás. Ez azt jelenti, hogy a lista elején nagy mennyiségben vannak jelen a bizonyított aktív molekulák.



5. Témavezetőinkkel

MINDENHEZ KÖTŐDŐ LIGANDUM

A gyógyszertervezés során törekedni kell a molekulák szelektivitására is. Ha egy ligandum sok fehérjéhez kötődik, az gyógyszerként mellékhatásokat idézhet elő. Találtunk olyan ligandumot, amely nagyon jól kötődik mindkét fehérjéhez, de lehetséges, hogy csak az egyikük gátlására van szükség, így az a vegyület nem feltétlenül lenne megfelelő gyógyszer. Az IC₅₀ érték meghatározásával megkapjuk, hogy mi az a ligandumkoncentráció, amely a fehérje aktivitását a felére csökkenti. Ez jó összehasonlítási alapot ad a szelektivitás vizsgálatok során.

Végül a könnyű szemléltetéshez ábrákat készítettünk a már dokkolt ligandumokról a fehérjék kötőzsebeiben (3. és 4. ábra). Jól látszott az, hogy a lista elején található, feltételezhetően jól kötődő molekuláknál megjelennek a másodrendű kölcsönhatások a fehérjét alkotó aminosavakkal, illetve ezek a vegyületek megfelelően kitöltik a kötőzsebet, nem lógnak ki belőle, szemben a lista végén található vegyületekkel.

A VMD program (<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd>) segítségével készített képek által jól láthatóvá vált a kötőzseb, illetve a molekulák alakjának szerepe is.

Kutatási hetünk lezárásaképp egy miniszimpózium keretében előadtuk mindazt, amit az egy hét alatt megtanultunk, és így talán többen kerülhettek közelebb egy kicsit a gyógyszerkutatás rejtelméhez. Köszönettel tartozunk témavezetőinknek: Bajusz Dávidnak és Kiss Dóra Juditnak a magyarázatokért, illetve a programok megismertetéséért. Kutatásunk nem jöhetett volna létre a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjának támogatása nélkül.

Nyariki Noel

Berzsenyi Dániel Gimnázium, Budapest

Témavezetők: Bajusz Dávid és Kiss Dóra Judit



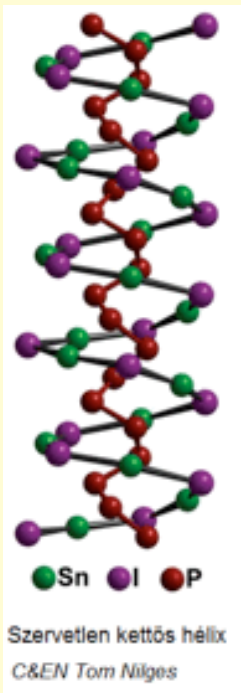
Az Év Molekulái 2016

Az Amerikai Kémiai Társaság folyóirata a Chemical and Engineering News decemberben honlapján felmérést végzett olvasói körében, hogy az év során előállított új vegyületek közül melyeket tartják érdekesnek, figyelemreméltónak, fontos eredménynek. A folyóirat decemberi számában közzétette a legtöbb olvasó által megjelölteket, „az év molekuláit”. Ezek közül a legtöbb olvasó által választott új, érdekes molekulákat alább felsoroljuk.

SZERVETLEN KETTŐS HÉLIX

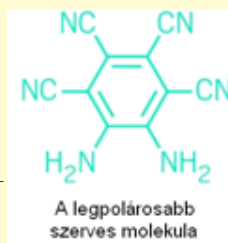
A kettős hélix szerkezetű molekulák a természet különös struktúrái. Watson és Crick a DNS molekula kettős hélix szerkezetének felfedezésével 1953-ban megindította a különböző összetételű kettős hélix szerkezetű molekulák előállítását és vizsgálatát. Napjainkban már számos polimer molekula ismeretes hélix szerkezettel. Ilyen például a széles körben használt politetrafluoretilén (teflon) kettős hélix szerkezetű polimer molekula is. Nyilvánvaló, hogy a (kettős) hélix az élő rendszerekben gyakran előforduló kiemelkedő építőelem, de a 60 éves kutatómunka ellenére eddig nem volt ismeretes egy tisztán szénmentes kettős spirális szerkezetű szervetlen molekula.

Tom Nilges kémikus és munkatársai a Münchener Műszaki Egyetemen előállítottak egy szervetlen, kettős hélix szerkezetű félvezető makromolekulát, amelynek kristályában egy ón-jodid (SnI-) spirált egy spirális foszfid (P-) lánc vesz körül. A két láncot az ón és a foszfor magányos elektrópárjainak gyenge kölcsönhatása tartja egyben és a két hélixet a DNS hidrogénkötéseivel erősebb intermolekuláris kölcsönhatások koordinálják szomszédaihoz a kristályban. (Adv. Mater. 2016, DOI: 10.1002). A szervetlen atomokból felépülő kettős hélix szerkezetű SnIP molekula létezése – bár nem volt előrelátható – új lehetőségeket nyitott meg a nanoszerkezetű anyagok világában. Kettős hélix szerkezetű szerves molekulák viszonylag könnyen szintetizálhatóak, a funkció csoportjaik változatos alakja és komplex kölcsönhatásai miatt, azonban szervetlen megfelelőiket nehéz szintetizálni.



POLARITÁS REKORD

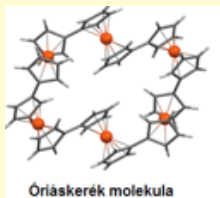
Klaus Müllen vezetette kutatócsoport a Max Planck Társaság Polimer Kémia Intézetében egy hexaszubsztituált benzolt hozott létre, amelyben az elektron-szívó cianocsoportok és az elektrondonor aminocsoportok



ugyanabba az irányba tolják el a molekula elektronsűrűségét. A szerzők szerint ez a legérdekesebb poláris semleges molekula (Angew. Chem. Int. Ed. 2016, DOI: 10.1002).

DEPROTONÁLJA A BENZOLT

Berwyck Poad és a munkatársai a Queensland Technológiai Egyetemen előállították a világ legerősebb kémiai bázisát. A di-anion elég erős ahhoz, hogy a gázfázisban deprotonálja a benzolt. A kutatók szerint a közeljövőben nem várható a rekord megdöntése, vagyis nagyobb protonaffinitású molekula szintézise. (Chem. Sci. 2016, DOI: 10.1039).



ÓRIÁSKERÉK

A ferrocén molekulák közvetlen fűzőjével Michael S. Inkpen, Nicholas J. Long és Tim Albrecht, a londoni Imperial College munkatársai óriáskerékhez hasonló új vasalapú makrociklusokat szintetizáltak. Az öttől kilenc ferrocén egységet tartalmazó nanogyűrűk lehetővé teszik ionok vagy molekulák felismerését és befogását. Megnyílik a lehetőség különböző elektromos és mágneses alkalmazásokra is. (Nat. Chem. 2016, DOI: 10.1038).

Alifás szerves vegyületek a Ceres kisbolygón

A Nasa Dawn űrszondájának látható és infravörös spektrométerei alifás szerves vegyületek jelenlétét mutatták ki a Ceres törpe bolygón. A Ceres a Jupiter és a Mars közötti aszteroida öv legnagyobb objektuma. Korábbi tanulmányok bizonyították víz-jég, sók, karbonátok, szerves anyagok, valamint ammóniában gazdag vegyületek létezését is. Az ammónia-tartalmú hidratált ásványi anyagok, a víz-jég, a karbonátok, a sók és a szerves anyagok kombinált jelenléte igen összetett kémiai környezetet jelez, ami kedvező a prebiotikus kémia számára. Az ammónia jelen-

léte azt jelenti, hogy a kisbolygó olyan környezetben jött létre, ahol sok volt a nitrogén. Következésképpen ez az anyag a hideg külső Naprendszerből eredhet.

A Dawn űrszondát 2007-ben indította el a NASA és először az aszteroida öv második legnagyobb objektumát a Vesta kisbolygót tanulmányozták, majd a szonda 2012-ben kezdte meg keringését a Ceres körüli pályán.

A Ceres kisbolygó 3 Nap-Föld távolságra



kering a Nap körül. Átmérője 974 km, tengelye körül 9 óra alatt fordul körbe, a sűrűsége 2,1 g/cm³. A jelenlegi felszíni hőmérséklete 180 és 240 Kelvin között változik.

A kisbolygó felszínén látható, feltűnő, mintegy 131 fényes folt eredete sokáig bizonytalan volt és a laikusok fantáziáját is megmozgatta. A NASA Dawn űrszondájának mérései alapján kiderült, hogy a fényes anyag magnézium-szulfát hexahidrát só (NASA).

Paul Dirac és a pozitron

A pozitronemissziós tomográfia egy modern háromdimenziós képalkotó eljárás. Együttesen alkalmazva a számítógépes tomográfiával (CT) vagy mágneses rezonancia vizsgálattal (MRI) egyre elterjedtebb. Az első lépés azonban a pozitron megjósolása és felfedezése volt. A jóslat egy angol fizikus P. Dirac nevéhez köthető.

Paul Adrien Maurice Dirac az angliai Bristolban született 1902. augusztus 8-án, Charles Adrien Ladislav Dirac és Florence Hannah Holten gyermekeként. Nagyon feszült volt a kapcsolata franciatanárként dolgozó svájci származású apjával, aki szigorú fegyelmet tartott. A család tele volt lelki sebekkel. Diracból később talán éppen ezért lett önmagába forduló felnőtt.

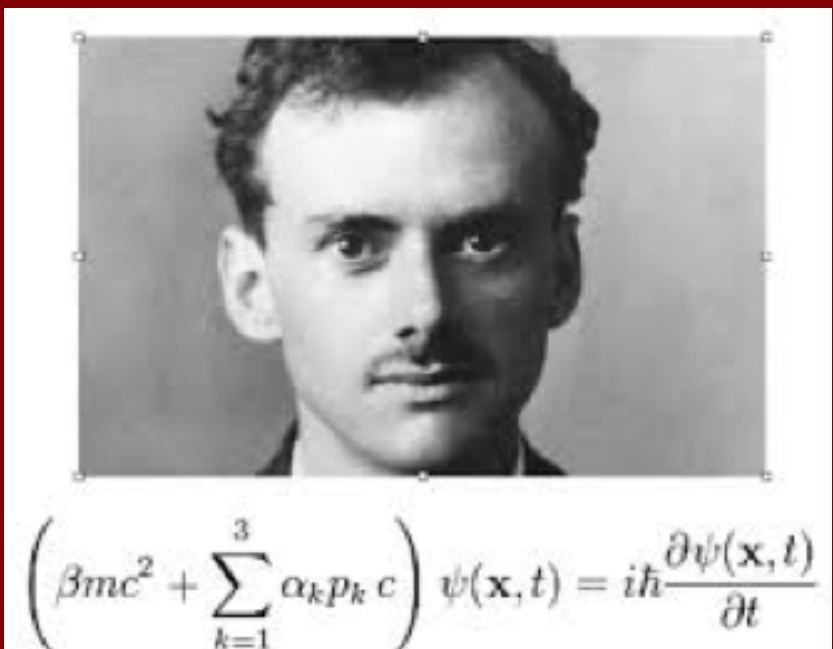
Ezt évek múlva azzal indokolta, hogy gyermekkorában apja kevés jelentőséget tulajdonított a társadalmi kapcsolatoknak, nem tudtak igazán közel kerülni egymáshoz. Amikor az apja 1935-ben meghalt, feleségének azt írta: „Most sokkal szabadabbnak érzem magamat.”

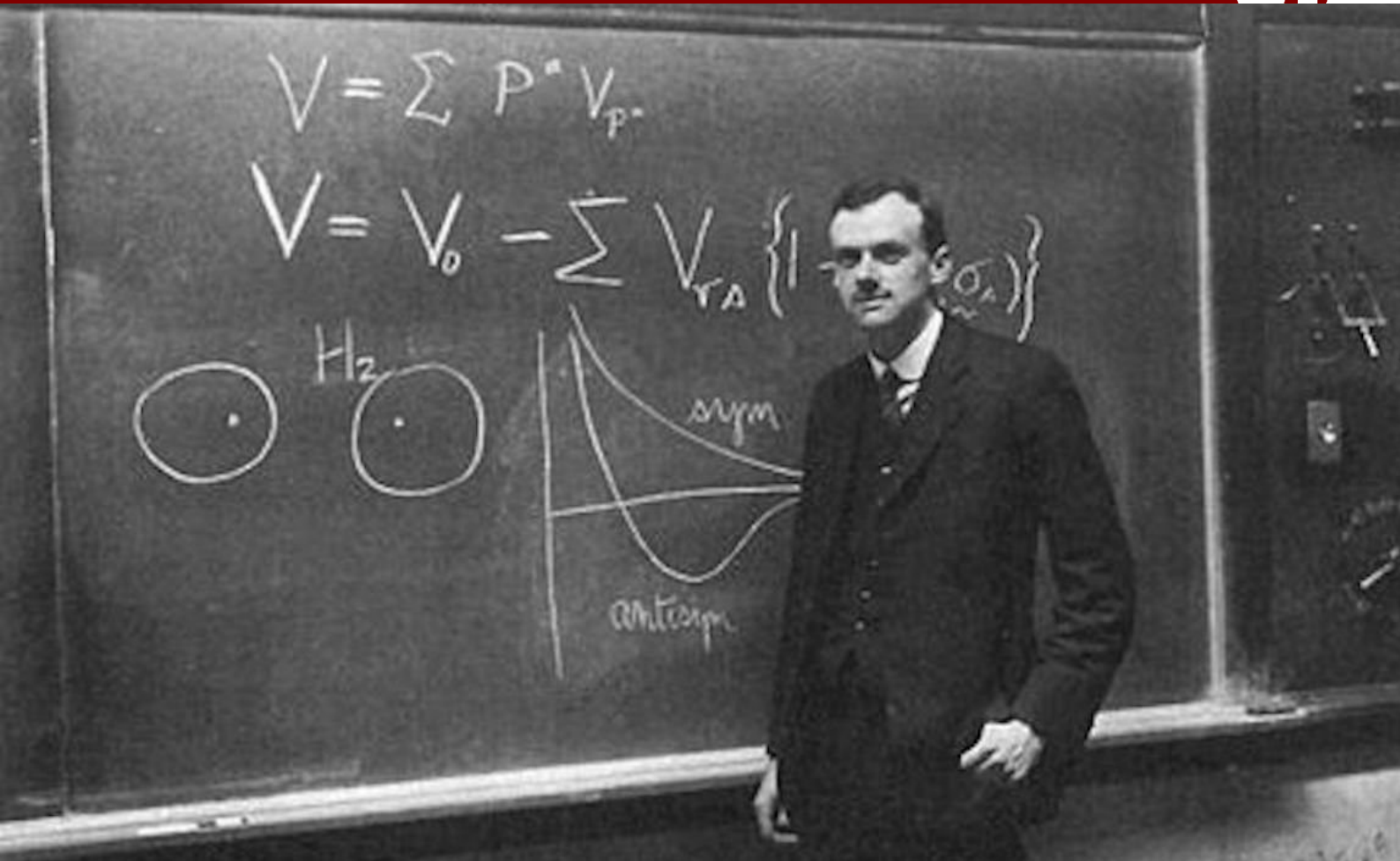
Miközben a kereskedelmi szakközépiskolába járt, ahol az apja francia nyelvet tanított, kivételes matematikai képességeire derült fény. A helyi Bristoli Egyetemen elektromérnöknek tanult. Bár ez nem nagyon érdekelte, mégis kítűnő eredményű diplomát vehetett át. 1921-ben a diploma átvétele után nem tudott álláshoz jutni, engedélyt kapott, hogy matematikát tanuljon a Bristoli Egyetemen. Észrevették rendkívüli tehetségét, és

1923-ban kutatói ösztöndíjat kapott a cambridge-i St. John's College-ba. Itt megismerkedett az atomelmélettel, és találkozott Niels Bohrral.

Dirac rendkívüli hatása a kvantummechanikára a körülményeknek volt köszönhető, mert akkor érkezett Cambridge-be, amikor az elmélet nagy válságban volt. Noha a kvantummechanikai eszmék segítségével megalkották a Bohr-Rutherford féle atommodellt, az új elmélet még a leg egyszerűbb atom, a hidrogén esetében sem volt képes megjósolni az elektronok viselkedését. Egymilliomod centiméternél kisebb átmérőjű részecskék vizsgálatánál a fizikusok elérték az emberi érzékelőképesség határát. A mátrixmechanika és a hullámmechanika, a kvantummechanika két megoldása matematikai alapon nyugszik, és sokkal kevésbé hagyatkozik az intuícóra, mint a klasszikus fizika. Werner Heisenberg és Erwin Schrödinger külön-külön dolgozták ki elméleteiket 1925-ben és 1926-ban. Ekkor lépett színre Dirac.

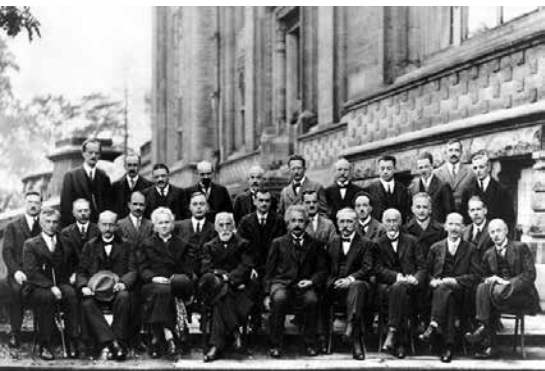
1925-ben tette meg első lépését a kvantumelmélet terén, amikor kezébe került Heisenberg mátrixmechanikáról szóló első cikkének vázlatát. Ebben Dirac bizonyos hasonlatosságot fedezett fel egy homályos XIX. századi képlettel, majd levezetett egy új képletet, amit megírt Heisenbergnek, s ezzel nagy feltűnést keltett Göttingenben. Amikor néhány hónap múlva Schrödinger egyenletei kimutatták, hogy az elektront az atommag körüli hullámsomagnak tekinthetjük, Dirac ezt is képes volt összekötni régebbi, klasszikus képletekkel. Ki tudta mutatni, hogy a klasszikus mechanika a kvantummechanika speciális esetének tekinthető.





Heisenberg mátrixmechanikájával kapcsolatban végzett munkásságáról írta diszsertációját, és ezzel 1926-ban elnyerte a cambridge-i St. John's College-ban a fizikai doktorátust. Ugyanennek az évnak a tavaszán elhagyta Angliát, hogy együtt dolgozzék Heisenberggel Németországban

Az 1927-es ötödik Solvay-konferencia résztvevői Brüsszelben. A második sor közepén, Einsteintől mögött ül Dirac



és Niels Bohrral Koppenhágában. Őszre megalkotta az „átalakulási elméletet”, amely egyetlen, elvont egyenletben egyesíti Heisenberg mátrixmechanikáját és Schrödinger hullámmechanikáját. 1927-ben bemutatta elméletét Brüsszelben az ötödik Solvay-konferencián, ahol nagy vitákra adott okot. A fizikusok igen serkentőnek, ugyanakkor nehezen követhetőnek találták Dirac elméletét. Erwin Schrödinger például panaszkodott Bohrnak, hogy Diracnak „fogalma sincs róla, hogy normális emberi lénynek milyen nehezek az ő cikkei”.

Az új kvantumelmélet egyik korlátja az volt, hogy szépen leírta a lassan mozgó elektronokat, de képtelen volt követni mozgásukat a fénysebesség közelében, ami pedig nem ritkaság. Noha a hullám- és a mátrixmechanika pontos eredményeket adhat az atom egyszerű állapotáról, mi történik például, ha fény verődik vissza egy falról? Diracnak az ilyen események

leírására alkalmaznia kellett Einstein relativitáselméletét. 1926 végén egy olyan egyenleten kezdett dolgozni, amely az ilyen esetekre is alkalmazható. Ennek eredménye lett a „mezőelmélet” és a híres cikk, A kvantumelmélet alkalmazása a sugárzás kibocsátásakor és elnyelésakor.

Most már látható volt, hogy szükség van egy olyan kvantumelméletre, amely engedelmeskedik a relativitáselmélet alapelveinek. Dirac tovább dolgozott, azzal a céllal, hogy átfogó magyarázatot találjon az elektron viselkedésére. Már évekkel azelőtt felvetették, hogy az elektronoknak van bizonyos „perdületük” mozgás közben, és ez a gondolat megoldott olyan problémákat, amelyek az elemek röntgendiffrakciós vizsgálatakor merültek fel. Dirac egyetlen, az elektron mozgását leíró egyenletbe foglalta ezt a gondolatot, és minden eddiginél elegánsabban, mélyrehatóbban írta le az elektron viselkedését.



A Dirac-egyenlet, ahogyan elnevezték, nem térbeli pontként kezelte az elektront; a kvantumelmélettel összhangban inkább a lehetséges helyek valószínű hatókörét adta meg. Az elmélet megjósolta az elektron körüli mágneses teret, és felvetette, hogy az elektron mozgásának kiszámolásához szükséges négy „kvantumszám” a térítő négy kiterjedését tükrözi. Az egyenlet, ahogy később Dirac mondta, „logikus elmélet, amely eddigi ismereteink szerint illik a kísérleti tényekhez.”

De az egyenlet legrendkívülibb tulajdonsága az volt, hogy konkretizálta az addig csak gyanított képet, hogy az atom a „virtuális” vagy tömeg nélküli részecskék tengerén úszik.

Dirac 1928-ban számítások és elméleti következtetések alapján feltételezte, és 1930-ban valóban megjósolta annak az elemi részecskének a létezését, amely az elektron párja, csak pozitív töltésű. Akkortájt némelyek különösnek tartották ezt. Kísérleti úton 1932-ben Carl D. Anderson detektálta először a részecskét, amikor mágneses térbe helyezett ködkamrával vizsgálta a Victor Franz Hess által felfedezett „kozmosz sugarakat”, amelyek a világűrben bombázzák a Föld légkörét. A California Institute of Technology-ban ködkamrárt építettek az ilyen sugárzások tanulmányozására, és megtalálták bizonyos részecskék nyomát, amelyek tömege

ugyanannyi, mint az elektroné, de a töltésük pozitív. A pozitron volt az „antianyag” első nyoma. 1933-ban Paul Dirac – Schrödingerrel megosztva – míg 1936-ban Anderson Hess-szel megosztva kapta meg a fizikai Nobel-díjat. Utóbbiak igazi felfedezése az elektron-pozitron annihiláció kimutatása volt.

Dirac-ot 1927-ben a St. John’s College tagjává választották, és ő ott maradt tanítani, 1932-ben tanszékvezető fizikaprofesszor lett Cambridge-ben. Cambridgeben élt egészen 1969-ig, persze gyakran tartott előadásokat és tanított külföldön. A hatvanas évek végén Floridába költözött, és 1972-től 1984-ig a Floridai Állami Egyetem professzora volt. Dirac feleségül vette Wigner Margitot, Wigner Jenő húgát. Két lányuk született.

A híres, bár hőbortos fizikus közkedveltségnek és csodálatnak örvendett. Elég gyakran folyamodott ahhoz, amit a pszichológusok konkrét gondolkodásnak neveznek, kollégái nagy mulatságára. „Ugyancsak fúj a szél”, kezdte valaki a beszélgetést, mire Dirac otthagya az ebédlőasztalt, kinyitotta a bejárati ajtót, majd visszatért, és azt mondta, „igen”. Amikor Wolfgang Pauli le akart fogyni, megkérdezte Diracot, hány kockacukrot tegyen a kávéjába. Dirac azt felelte: „Azt hiszem, neked egy is elég.” A következő pillanatban általánosította az egyedi esetet: „Azt hiszem, a kockacukrot úgy méretezik, hogy egy mindenkinek elég legyen.”

Dirac baloldali politikai elveket vallott, kapcsolatot tartott fenn szovjet tudósokkal, ezért a hidegháború alatt nem kapott vízumot az Egyesült Államokba. Családi háttere miatt teljesen hiányzott belőle mindennemű művészi érdeklődés, amiben a kvantumelektrodinamikát továbbfejlesztő Richard Feynmanra emlékeztet, pályafutása vége felé nagy súlyt helyezett a „matematika szépségére”.

Paul Dirac 1984. október 20-án hunyt el.

A PET KÉSZÜLÉKRŐL DIÓHÉJBAN

A pozitron elemi részecske, az elektron antirészecskéje. Szervezetünk és környe-

zetünk molekuláit protonok, neutronok és az ezekből álló atommagok körül keringő elektronok alkotják. A természetben az antianyagok (így a pozitron) a természetes és mesterséges radioaktivitás során (pozitív β bomlás), illetve a nagy energiájú kozmikus sugárzás részecskéi által a légkörben keltett részecskezápörökben keletkezhet. A β^+ bomlás során felszabaduló, jól meghatározott energiát a neutrínó és a pozitron közösen viszik el, véletlenszerű arányban. Ezért a bomlásban keletkezett pozitron energiája nem lesz egy élesen meghatározott érték, a spektrum folyamatos, de van egy felső korlátja. A maximális pozitronenergia általában nagyságrendileg 100.000 eV körül van.

Az elektron-pozitron annihiláció lényege, hogy amikor egy részecske és egy antirészecske ütközik, az ütközés folyamán megsemmisítik egymást, azaz annihilálódnak.

Elvben a részecskék és antirészecskék élettartama megegyezik, de az elektron és pozitron esetében a gyakorlatban mégsem ezt tapasztaljuk. A pozitron élettartama csak tökéletes vákuum esetén egyezik meg az elektron végtelen ideig tartó élettartamával. A tapasztalt eltérés oka az, hogy a pozitron bármilyen anyagon belül nagyon kis idő alatt annihilálódik. Az annihiláció alatt nagymennyiségű energia szabadul fel. Nagy elektronsűrűségű anyag esetében nagy az annihiláció valószínűsége, és nagy lesz a kibocsátott gamma-sugárzás is.

Az elektron- pozitron annihiláció fontos alkalmazási területe az orvostudomány,

Klinikai PET-CT vizsgáat





ezen belül a pozitronemissziós tomográfia (PET). A pozitronemissziós tomográfia daganatokat, tumorokat, biológiailag aktív területeket tud feltérképezni, előállítva ezek



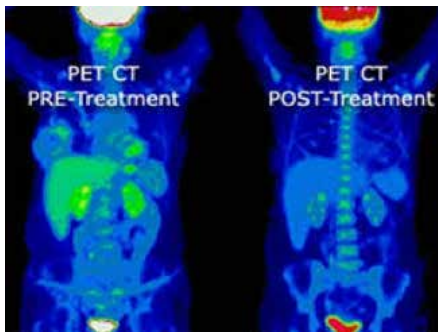
Michael E. Phelps, Ph.D.

két- vagy háromdimenziós képeit. A modern funkcionális képalkotást 1975-ben Michael E. Phelps fejlesztette ki. Funkcionális képalkotáson azt értjük, nem anatómiai viszonyok jelennek meg a képen, hanem működésbeli tulajdonságok, pl. glükóz anyagszere, oxigén felhasználás vagy véráramlás.

A PET technikát gyakran más diagnosztikai módszerekkel együtt alkalmazzák. Például elterjedt a PET és az egyszerű röntgen-képek vagy az ultrahang együttes használata. A PET-tel és CT-vel vagy PET-tel és MRI-vel kombinálva a képeken a funkcionális és anatómiai elváltozások egyszerre láthatóak.

A vizsgálatok során pozitron kibocsátással bomló radioaktív izotópot (^{18}F , ^{15}O , ^{13}N , vagy ^{11}C) beágyaznak valamilyen biológiailag aktív molekulába (cukor, víz vagy ammónia), hogy az a véráramba és a vizsgálandó területre eljusson. Leggyakrabban (kb. 90%-ban) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{FO}_5$ (fluor-dezoxiglükóz) molekulát alkalmaznak. A módosított cukor minden fokozott cukorfelvételt mutató sejtbe bekerül és kimutatható. Főleg az agy-, szív-, a máj- és a legtöbb tumorsejt reagál a cukorra. Az előállított izotóp felezési ideje kb. 110 perc.

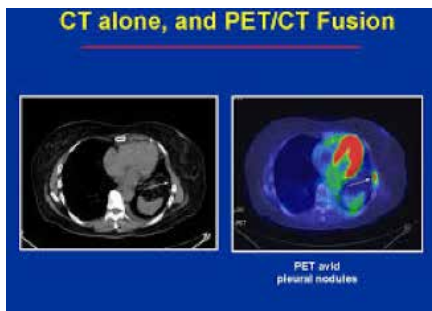
A rövid felezési idő miatt az izotópot nagyon gyorsan továbbítani kell az azt fel-



Pet-CT felvétel a radioaktív anyag beadása előtt és után

használó egészségügyi intézetbe. Ez sokszor nehézkes lehet, ezért már ciklotronnal és miniatűr izotóp-laboratóriummal együtt telepítik a PET berendezést.

A pozitron kibocsátással bomló fluor-dezoxiglükóz szintézist Tatsuo Ido fedezte



A CT és PET-CT felvételek összehasonlítása

fel a Brookhaven National Laboratoryban az 1970-es években. Az anyagot először Abass Alavi vezetésével alkalmazták két önkéntesen a Pennsylvania Egyetemen 1976 augusztusában. Ekkor még közönséges (nem PET) nukleáris szkennel segítségével mutatták ki a vegyület magas agyi koncentrációját, de a későbbiek folyamán is fluor-dezoxiglükózt alkalmaztak a modern eljárásokban. A PET technika azóta is fejlődik, Dr. Townsend és Dr. Nutt által megalkotott PET/CT szkennert a Time Magazin a 2000. év orvosi találmányának nevezte.

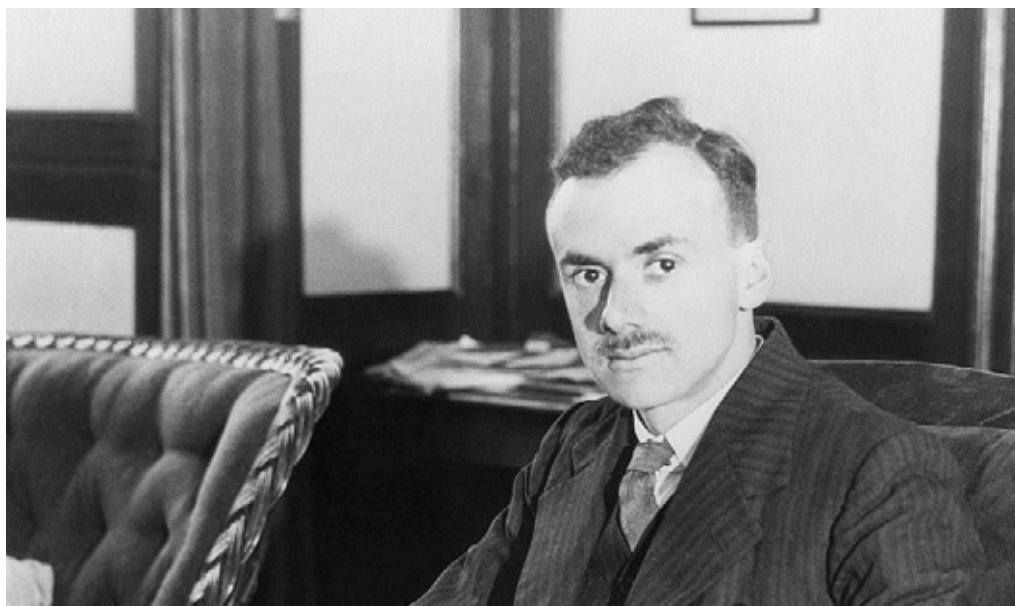
A PET vizsgálat nagy előnye az, hogy a szervezetben lezajló élettani folyamatok tanulmányozását teszi lehetővé.

Ménes András



IRODALOM:

- Új Magyar Lexikon, Akadémiai Kiadó, 1962.
 Fizikai Kislexikon, Műszaki Könyvkiadó, 1977.
 Magyar Nagylexikon, Magyar Nagylexikon Kiadó, 2003.
 Fizikai Kézikönyv Műszakiaknak, Műszaki Könyvkiadó, 1980.
 Műszaki Lexikon, Akadémiai Kiadó, 1974.
 Természettudományi Lexikon, Akadémiai Kiadó, 1968.
 Cambridge Enciklopédia, Mecenás Kiadó, 1992.
 Vészits Ferencné (szerk.) A Nobel-díjasok kislexikona, Gondolat Kiadó, 1974.
 Kim, Young Suh: Wigner's Sisters. Retrieved 4 April 2013.
 Mehra, Jagdish – Rechenberg, Helmut: The Historical Development of Quantum Theory. Springer Science & Business Media. 2001.
 McKie, Rob: Anti-matter and madness. The Guardian, 4 April 2013.
 Farmelo, Graham: The Strangest Man: The Hidden Life of Paul Dirac, Quantum Genius. Faber and Faber. 2009.
 Trón, L.: Pozitron Emissziós Tomográfia (PET) – nagy érzékenységű képalkotó eljárás élő rendszerek funkcionális vizsgálatára. Fizikai Szemle, 1995/5.
 The nuclear medicine and molecular medicine podcast – Podcast (<http://nuccast.com>)
 John Simmons: The Scientific 100. Carol Publishing Group, 1996.





Kalló Dénes professzorra emlékezünk

Kalló Dénes diplomáját a Veszprémi Vegyipari Egyetemen szerezte. 1953-tól 1956-ig a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet Szerves Kémiai Osztályán, illetve az Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén nagynyomású katalitikus eljárásokkal foglalkozott. 1956-ban kezdte aspirantúráját a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében (MTA KKKI) Schay Géza akadémikus vezetésével. Kandidátusi értekezését „n-Butén reakciók tanulmányozása alumínoszilikát-katalizátorokon” címmel 1962-ben védte meg. 1964-65-ben a Münchener Egyetem Fizikai Kémiai Intézetében dolgozott Schwab professzor irányítása mellett. Katalitikus kutatásai folytatásaképp leginkább zeolitokon végbemenő szénhidrogén-átalakulások kinetikájának és mechanizmusának felderítésével foglalkozott. MTA doktori értekezését 1979-ben védte meg.

Munkájáról mintegy 130 cikkben és könyvfejezetben számolt be. Nevéhez 13 szabadalom fűződik. 5 könyvnek volt társszerkesztője, illetve társszerzője. Közreműködése nélkül nem jött volna létre a hazai katalízis tudomány kiemelkedő teljesítménye, a „Heterogén Katalízis” című 1966-ban megjelent könyv, melyet



később angolul is kiadtak. Nyugdíjazásáig, 1996-ig, az MTA KKKI Szénhidrogénkatalízis Osztályának vezetője, majd az Intézet tudományos tanácsadója volt. Mintegy 40 éven keresztül rendszeresen tartott előadásokat a Veszprémi Egyetememen. 1982-ben lett a Veszprémi Egyetemen címzetes egyetemi tanár, 1983-ban Akadémiai-díjat kapott, 1985-ben a Munka Érdemrend Arany Fokozatát nyerte el, 1995-ben az MTA neki adományozta a Varga

József-emlékérmét, 1999-ben lett a Veszprémi Egyetem díszdoktora. Az MTA Kémiai Kutatóközpont 2006-ban a „Pro arte chimica” díjjal ismerte el munkásságát.

Kalló Dénes professzor, vegyész-mérnök, a heterogén katalízis nemzetközileg elismert, tudós kutatója és oktatója, 2017. március 23-án, életének 86. évében hunyt el. A Kémiai Panoráma, a magazin 4. számában, 2010-ben megjelent írásával emlékezik Kalló Dénes professzorra. A Szerkesztők



Katalízis szilárd felületen

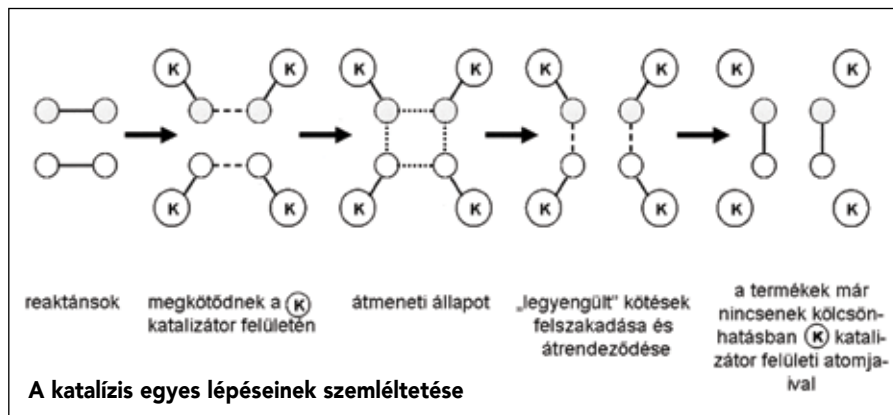
A „katalízis” nevet Jöns Berzelius (1779-1848) svéd kémikus adta 1835-ben: a szó eredete görög: „kata” jelentése „le”, „lyein” pedig „hasít”, vagyis együtt azt jelöli, hogy két anyag szokatlan kölcsönhatásban van egymással.

A vegyipari eljárások közel 80%-ában használnak katalizátorokat és a vegyi termékek több mint 90%-a valamilyen formában kapcsolatban van a katalízissel.

Hogy csak az első nagyipari katalitikus eljárást, az ammóniaszintézist említsük, az Egyesült Államokban 60 millió tonna ammóniát 23 millió tonna szénhidrogénből, 54 millió tonna vízből és 50 millió tonna nitrogénből állítanak elő 7-8 egymás utáni lépésben (a szintézishez felhasznált $3\text{H}_2/\text{N}_2$ - gázkeverék előállítását, tisztítását és végül maga a szintézis), melyek közül csupán egyetlen egy, - a széndioxid eltávolítása a szintézisgázból - nem katalitikus. Hasonló a helyzet a metanol katalitikus szintézisékor (szén-monoxidból és hidrogénből), ahol a szintézisgáz megtisztítása szén-dioxidtól, kénvegyületektől, szénhidrogénektől ugyancsak katalitikus úton történik. A kőolaj feldolgozott mennyiségének legalább 80 %-a katalitikus átalakításon megy át. Katalízissel találkozunk még az ipar számos területén, így a gyógyszeriparban, agrokémiában, élelmiszeriparban, gépkocsigyártásban, és szerves alapanyagok előállításánál. 2007. évi adatok alapján a világon 14 milliárd USA \$ értékben állítottak elő katalizátorokat; 1 \$ katalizátoron 500-1000 \$ termék nyerhető. Az 1 főre számított katalizátor felhasználás jellemző az illető ország fejlettségi szintjére.

A katalitikus átalakulás

A katalízis jelensége akkor lép fel, amikor a kémiai átalakulás lényegesen gyorsabban megy végbe egy olyan anyagnak (katalizátornak) a jelenlétében, mely sem a kiindulási anyagnak, sem a terméknek nem alkotórésze. A katalitikus átalakulás sebessége 0-ról számottevő értékig nőhet, amikor katalizátor nélkül reakció egyáltalán végbe sem megy. Ilyen a $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ összetételű durranó gáz esete: akár néhány 100°C -ig évszázadokon át nincs reakció, de egy kis platinaszívaccsal az elegy rögtön robban. A katalizátor természetesen csak akkor, és addig a mértékig gyorsíthat valamilyen kémiai



lizátor nélkül reakció egyáltalán végbe sem megy. Ilyen a $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ összetételű durranó gáz esete: akár néhány 100°C -ig évszázadokon át nincs reakció, de egy kis platinaszívaccsal az elegy rögtön robban. A katalizátor természetesen csak akkor, és addig a mértékig gyorsíthat valamilyen kémiai

A $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ összeté-

telű durranó gáz esetében

akár néhány 100°C -ig sincs

reakció évszázadokon át, de

egy kis platinaszívaccsal az

elegy rögtön robban

””

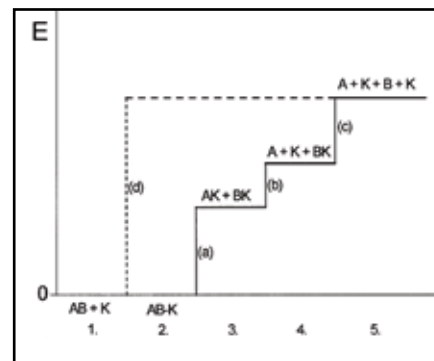
átalakulást, amíg azt a termodinamika törvényei megengedik: a reakció a kémiai egyensúly eléréseig mehet végbe.

Egy katalitikus reakció végbemenetele a következő lépésekre osztható: I. szorpció, amikor a reaktáns kölcsönhatásba lép a katalizátor felületével (kémiai kötés jön létre), és a reaktáns eredetileg meglévő kötése meggyengülnek; II. felületi reakció, az így meggyengült kötések könnyebben felszakadnak és új kötések keletkeznek; III. deszorpció, a kötések átrendeződése után megszűnik a kapcsolat a katalizátorral, vagyis mind a ter-

mék, mind a katalizátor szabaddá válik és egy újabb reakcióciklus veheti kezdetét.

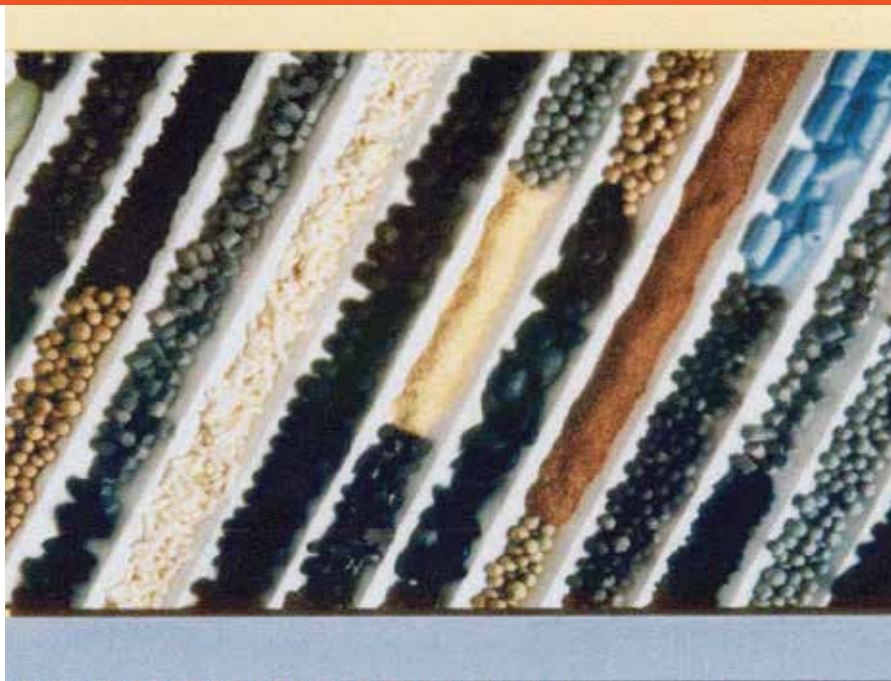
A katalitikus átalakulás első lépésében kémiai kötésnek kell létrejönnie a katalizátor és a reagáló molekula azon atomjaival, melyek a kívánt kémiai átalakulásban részt vesznek. Mivel a kémiai kötések specifikusak, a katalizátor a lehetséges átalakulások közül csak egyet-egyet gyorsít, tehát az átalakulás szelektív. Ennek szinte felbecsülhetetlen a gyakorlati jelentősége, mert a különböző vegyi anyagok előállítása során a környezet-terhelő melléktermékek képződését visszaszoríthatjuk, és a termelést gazdaságosabbá tehetjük (zöld kémia).

Amikor az **AB** molekulán belül az **A** és **B**



Az A-B kötés felszakadásának energiaprofilja: ---nem katalitikus úton; ___ katalitikus úton.

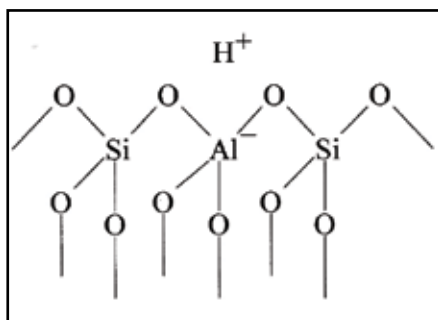
(a) adszorbeált A-B disszociációs energiája; (b) A deszorpciójának energiaigénye; (c) B deszorpciójának energiaigénye; (d) A-B disszociációs energiája



Kereskedelemben kapható katalizátor minták

atom közötti kötést szakítjuk fel (pl. $H_2 \rightarrow 2H$), a folyamat energiaprofilja jelentősen megváltozik katalizátor jelenlétében. A nem-katalitikus reakció sokkal nagyobb energialepésőn át jóval lassabban megy végbe, mint a több lépésben, kisebb energia-gátakon át lejátszódó katalitikus átalakulás. A kémiai reakciók sebessége ugyanis exponenciálisan függ annak az energiának az értékétől (az *aktiválási energiától*), amelyet a reagáló rendszernek el kell érnie.

Cseppfolyós vagy gáznemű elegy szilárd felületen végbemenő katalitikus átalakulásának (*heterogén katalízis*) nagy előnye az, hogy a szilárd katalizátor és a reakcióelegy mechanikusan elkülönül. Bár a reakcióelegyben oldható homogén katalizátorok egy adott reakció szempontjából igen célszerűen alakíthatók ki (*"taylor made catalysts"*), eze-



Savas zeolit-katalizátorok kémiai felépítése

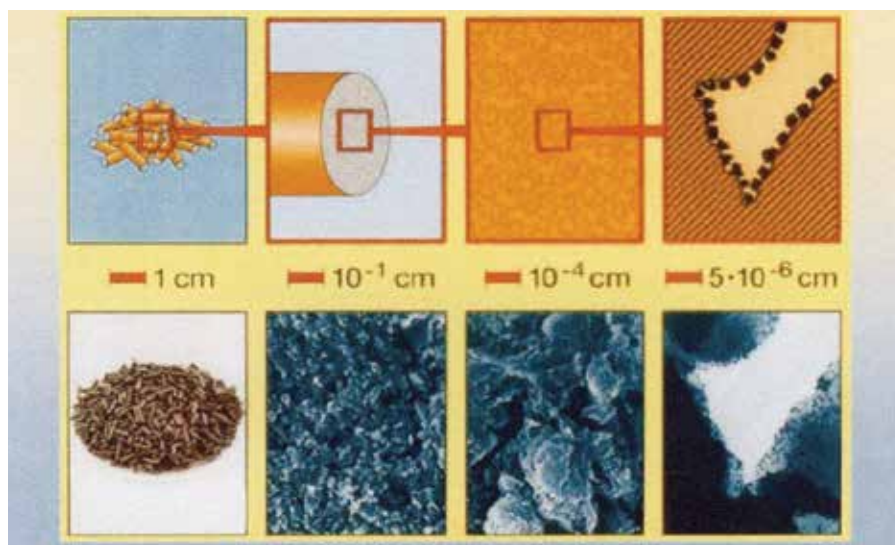
ket is érdemes szilárd felülethez kötni a heterogén katalizátorok által nyújtott előny elérése végett. Ismereteink ma még eléggé hiányosak ahhoz, hogy a szilárd kontaktok felületi szerkezetét pontosan felépíthessük, viszont az empirikus megoldásokhoz igen széles körű tapasztalattal rendelkezünk.

A katalizátor kiválasztása

A heterogén katalizátor felületét úgy kell kialakítani, hogy *aktivitása* (az időegység

alatt átalakult reaktáns mennyisége) és *szélessége* (a terméké átalakult hányad) minél nagyobb legyen. A kialakítás katalitikusan aktív anyag kiválasztását, ennek megfelelő formáját (csapadék, felületre leválasztás), majd aktiválását (szárítás, redukció, oxidáció, szulfurálás) jelenti.

Széles körű tapasztalat alapján tudjuk, hogy oxidációs, és hidrogénezési-dehidrogénezési folyamatokra a nemesfémek alkalmasak (platina, palládium, ródiium, ruténium). Totális oxidációhoz (amikor a szerves vegyületekből CO_2 és H_2O lesz) a változó vegyértékű átmenetifémek oxidjai felelnek meg (CuO , MnO_2 , Cr_2O_3). Nyersolaj-termékekből a vegyületekben kötött kén hidrogénezéssel történő eltávolítására a molibdén-oxid alkalmas kobalt-oxiddal vagy nikkel-oxiddal stabilizálva. Szénhidrogének átalakításakor a nyílt láncú paraffinok vagy alkil-aromások izomerizációjára, olefinek oligomerizációjára (rövidebből hosszabb szénláncú szénhidrogének előállítására), valamint paraffinok krakkolására (a hosszú szén-láncok eltördelésére) a szilárd savas katalizátorok aktívak. Ez utóbbiak különleges képviselői a zeolitok, melyek kristályos alumínium-szilikátok: bennük molekuláris méretű üregek és az őket összekötő molekuláris méretű csatornák szabályos, a kristályszerkezet által meghatározott térbeli rendszere áll elő. Az SiO_2 -rácsba izomorfan



A hordozós katalizátorok felépítése növekvő nagytításoknál: sematikusan (felső képsor), valóságos leképezéssel (alsó képsor).



beépülő $\text{AlO}_{4/2}^-$ tetraéder negatív töltését disszociábilis H^+ kompenzálja, ami azután a szénhidrogénnel reagálva karbokatíont ad s ez mint szorbeált köztitermék alakul tovább. A zeolitok gyakorlati jelentősége igen nagy.

A katalizátor a katalitikus berendezésben

A kontakt katalizátorok alkalmazásának két alapesetét különböztethetjük meg: (i) ugyanabba az edénybe helyezzük a katalizátort és a reagáló elegyet, majd a körülmények (hőmérséklet, nyomás, koncentráció) beállításával

elindítjuk a reakciót (rázás vagy keverés közben) és a kívánt átalakulásig hagyjuk végbemenni (*szakaszos eljárás*); (ii) egy mindkét végén nyitott csőben elhelyezett katalizátortölteten (csőreaktoron) át a reagáló elegyet folyamatosan áramoltatjuk egyenletes tömegsebességgel adott hőmérsékleten és nyomáson (*folyamatos eljárás*). Előbbi a kisebb mennyiségű un. finom kemikáliák előállítására terjedt el, míg utóbbit jóformán kizárólagosan alkalmazzák nagy anyagmennyiségek átalakítása során (kőolajipari termékek előállítása).

A heterogén katalizátoroknak fontos jel-

lemzőjük a stabilitásuk; ez az az időtartam ameddig megőrzik aktivitásukat és szelektivitásukat. A reagáló elegy molekuláival a szilárd katalizátor felületének azok az atomjai, atomcsoportjai létesítenek kötést, melyek un.

„többlet-energiával“ rendelkeznek (*aktív centrumok*). A többlet-energia azonban a használat folyamán fokozatosan elvész, a felület energetikailag kiegyenlítődik, a katalizátor dezaktiválódik. A katalizátor aktivitása azáltal is csökkenhet, hogy a katalitikus átalakulás valamilyen mellékterméke erősen kötődik a felülethez. Ez szénhidrogén-átalakulásoknál a leggyakoribb: a felületre szénben gazdag szénhidrogén („kokszt”) rakódik le; a katalizátor regenerálása óvatos leégetéssel történik, hogy a katalizátor túlhevülését, az aktív centrumok dezaktiválódását elkerüljük.

Minthogy a reakció a heterogén katalizátorok felületén játszódik le és a katalizátor főtömege (belseje) alig játszik szerepet, célszerű az a törekvés, hogy minél nagyobb felület minél kisebb anyagfelhasználással legyen elérhető. Ezzel egyrészt a drága aktív anyaggal (platina, palládium) lehet takarékoskodni, másrészt elkerülhető nagy tömegű katalizátor alkalmazása (autó-kipufogó gázok katalizátorai).

Tömegegységre vonatkoztatva nagy felülethez juthatnánk, ha vékony szál vagy vékony lemez formájában állítanánk elő a katalizátort. Hogy grammonként 50 - 300 m^2 -es felületet érjünk el, ami egy elfogadható reaktor méretnél szükséges, néhány nm vastagságú szálra ill. lemezre lenne szükség, ez pedig technikailag kezelhetetlen. Így az a megoldás, hogy a katalizátorból pórusos szilárd anyagot készítenek, ill. a katalizátort pórusos szilárd anyagra viszik fel. Előbbi megoldást általában akkor választják, amikor viszonylag olcsó a katalizátor alapanyaga (pl. Al_2O_3 , TiO_2), utóbbit drága aktív anyagok esetén (pl. Pt, Pd). Ilyenkor a hordozó 200 - 300 m^2/g fajlagos felületű szilikagél, aluminoszilikát, alumínium-oxid stb.

Motorhajtóanyagok előállítása

Nagy oktánszámú motorbenzint kis oktánszámú lepárlási benzinből ún. reformálással állítanak elő úgy, hogy alumínium-oxid hordozóra vitt Pt-katalizátoron a paraffinokat aromá-sokká alakítják, a könnyű benzineket pedig

A MOL NyRT százhalombattai finomítójának reformáló üzeme. A 4 egymás fölötti reaktorban (a kép közepén a tartószerkezetben) összesen 45 tonna alumínium-oxid hordozóra felvitt platina katalizátor van (a platina összes mennyisége 130 kg!). Az üzem teljesítménye évi 540 ezer tonna 102-es oktánszámú benzin



hasonló katalizátoron izomerizálják. A finomítóknak rendelkezésre álló könnyű olefinek oligomerizálásával szintén magas oktánszámú benzint állítanak elő savas kontakt katalizátoron (P_2O_5/Al_2O_3 vagy zeolit).

A korszerű követelményeknek megfelelő gázolajok előállításánál a kéntartalmat 10 millióod súlyrész alá kell csökkenteni (a kipufogó-katalizátor károsodásának elkerülése miatt), az aromások nagy részét paraffinokká kell alakítani (a jól ismert diesel-korom kibocsátás csökkentése érdekében), továbbá az egyes láncú paraffinokat egyszerűen elágazó láncúvá kell izomerizálni, (a kristályos paraffinkiválás visszaszorítása céljából), miáltal a gázolaj dermedéspontja kellően alacsony lesz ($-30\text{ }^\circ\text{C}$ alatti).

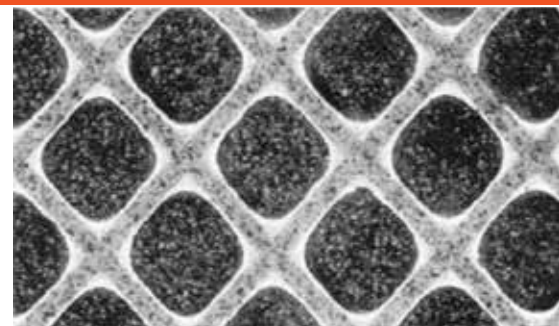
Mínt hogy a nyersolajból az igényeknél több gázolaj nyerhető, szükségessé vált a nagyobb



Rozsdamentes acél házban szigetelten elhelyezett kerámia-monolit kipufogó katalizátor

molekulasúlyú gázolaj-komponensekből lánc-tördéssel (krakkolással) benzint előállítani. A reakció legszelektívebb katalizátora a zeolit.

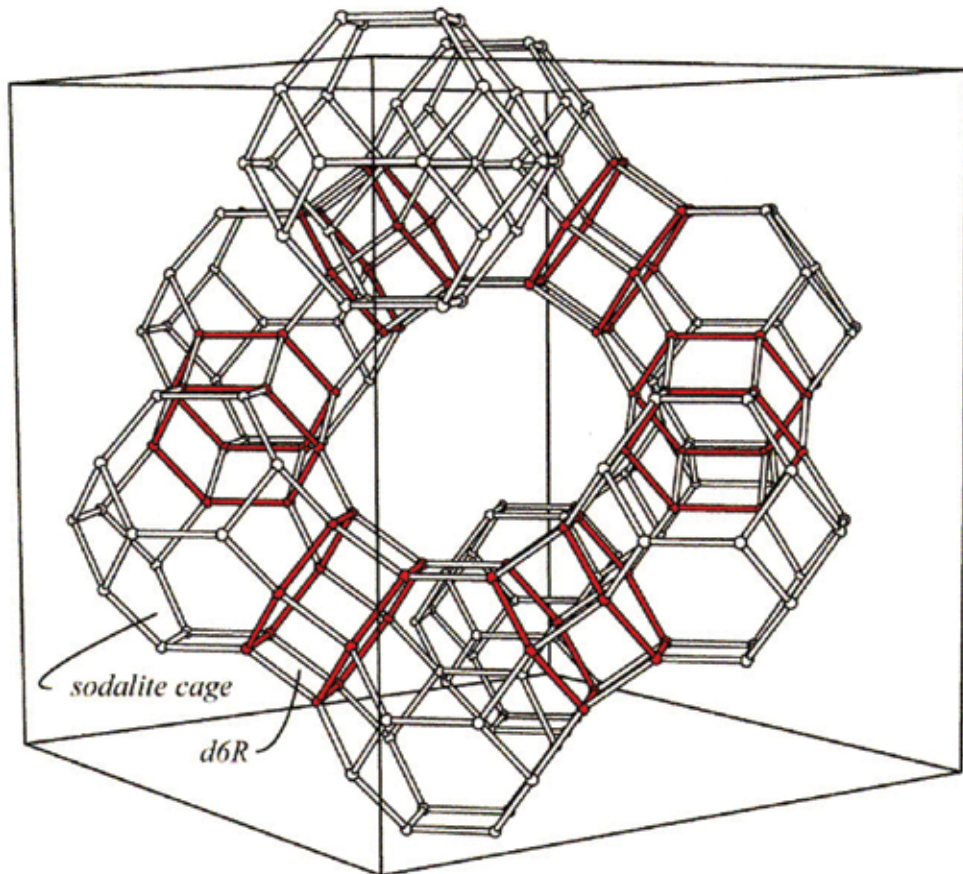
A zeolit katalizátor számunkra azért is érdekes, mert ennek alkalmazását az USA-ban egy magyar vegyészmérnök, Rabó Gyula ismerte fel, megteremtve ezzel a zeolitok kata-



A monolit katalizátor keresztmetszete. A csatornák méret $1 \times 1\text{ mm}$, a csatornák falára felvitt pórusos, nagyfelületű alumínium-oxid hordozó vastagsága $20\text{-}100\text{ mikron}$

litikus alkalmazásának lehetőségét.

Találmányát továbbfejlesztve kidolgozta fémadalékok tartalmazó hidrokrakkoló zeolit-katalizátor előállítását, amivel gázolajnál nehezebb párlatokból is lehetővé vált kisebb molekulasúlyú termékek kinyerése s ily módon a nyersolajnak sokkal nagyobb hányadát lehetett értékes terméké alakítani. E technológiák bevezetése révén az elmúlt 40 évben olyan mennyiségű nyersolajat sikerült megtakarítani, ami eléri a világ jelenleg ismert készleteinek 8 %-át.



A zeolit krakkoló katalizátor kristályszerkezete: a csúcsokon vannak a $0,05\text{ nm}$ átmérőjű szilícium- ill. a $0,08\text{ nm}$ átmérőjű alumíniumatomok, az éleken a $0,270\text{ nm}$ -es oxigénatomok helyezkednek el; a nagy nyílás átmérője $0,74\text{ nm}$, a közrezárt üregé $1,3\text{ nm}$. – sodalite cage: az alkotó elem egy csúcsain levágtott oktaéder; d6R: az alkotó elemeket összekapcsoló hatszögletű hasáb

Füstgázok tisztítása

A katalízisnek azonban nemcsak az üzemanyagok gyártásánál van döntő jelentősége, hanem a gépjárművek üzemeltetése során is, azaz a belső égésű motorok káros emissziójának ártalmatlanításakor is. Az égéstermékek olyan veszélyes anyagokat tartalmaznak mint a szén-monoxid, az elégtelen szénhidrogének, a nitrogén-oxidok, diesel-motoroknál pedig még a korom. Eltávolításuk leghatékonyabban katalitikus úton valósítható meg. Így benzínmotorok esetén olyan katalizátort fejlesztettek ki, melyen a forró kipufogó gázokat átvezetve a szénmonoxid és a szénhidrogének a nitrogén-oxidokat redukálják, majd a maradék oxigénnel teljesen eloxidálhatók. A katalizátor hatékonyságának feltétele a motor „pontosan szabályozott” működése, vagyis a hengerbe juttatott levegő/üzemanyag-arány egyezzen meg a teljes oxidációhoz sztöchiometrikusan szükséges értékkel, továbbá a katalizátorágy ne fejtsen ki nagy ellenállást a kipufogógázok útjában és mégis megfelelő kontaktálást biztosítson. A katalizátor egy kerámia tömbből (monolit) álló méhsejt szerkezetű váz amelyben milliméteres méretű hosszanti csatornák

falára viszik fel a nagy felületű Al_2O_3 -ot, amit kis mennyiségű Pt/Pd/Rh-mal impregnálnak. A nemesfémek mennyisége a konverter méretétől függően mintegy 1 - 3 g. Ezekből a világ autóiipara részére közel évi 90 millió darabot állítanak elő, mintegy 20 - 30 milliárd \$ értékben; ez több mint az összes többi előállított katalizátor értéke együttvéve.

A légköri szennyezések eltávolítására a katalitikus megoldások bizonyultak leghatékonyabbnak. Erőművek füstgázaiból a szén-monoxid és szénhidrogének átalakítása oxidációs katalizátoron történik, ami az autókípusfogó katalizátorokhoz hasonló monolit elemekből épül fel; ezekből olykor 10 x 10 méteres, 10 - 15 cm vastagságú falat építenek, amelyen átáramlik a füstgáz teljes mennyisége. A füstgázban lévő nitrogén-oxidokat ammóniával redukálják vízzé és nitrogénné ugyancsak méhsejt monolitra vitt katalizátoron.

Levegő tisztítása

A légköri szennyezések külön kategóriáját képezik az ún. illékony szerves vegyületek,

melyek a legkülönbözőbb ipari tevékenység folytán kerülnek a levegőbe (oldószergőzök, nagyipari kávépörkölés szaga). Közös jellemzőjük, hogy mérgezőek is lehetnek, de rendszerint kellemetlen szagok miatt kell megszabadulni tőlük. Tökéletes eltávolításuk katalitikus oxidációval lehetséges. Az illékony szerves vegyületek külön fajtáját képezik a klórtartalmú vegyületek, mint az emberre különösen ártalmas, veszélyes anyagok, melyek ezen kívül „elősegítik” a magaslégköri ózon bomlását is. Eltávolításuk leghatékonyabb módja a teljes oxidáció nemesfém-tartalmú katalizátoron. Ilyenkor CO_2 , H_2O mellett könnyen elnyelhető HCl képződik, s így ártalmatlan anyagokhoz jutunk.

Finomkémai ipar

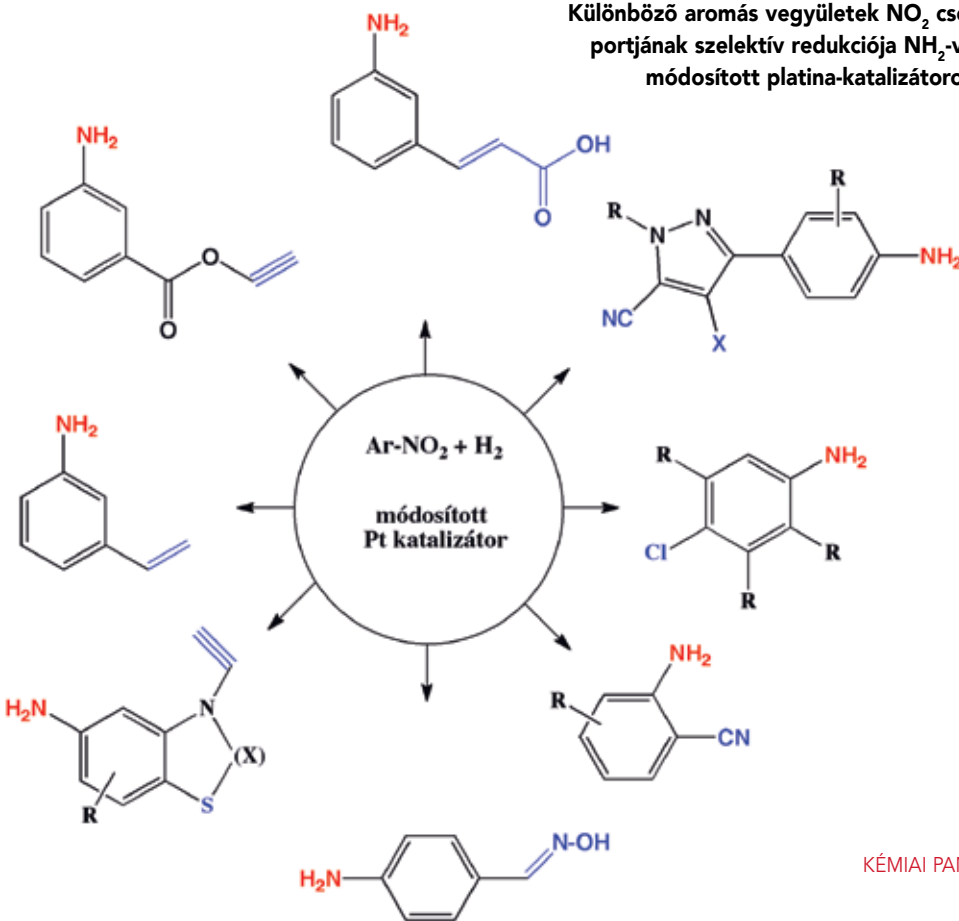
A heterogén katalízis ígéretes területe az ún. finomkemikáliák előállítása. Itt olyan feladatok jelentkezhetnek, hogy bonyolult szerkezetű molekuláknak egyetlen funkciós csoportját úgy kell átalakítani, hogy közben a molekula többi része változatlan maradjon, noha ott is vannak reaktív csoportok.

Mindezt olyan aromás vegyületek példáján szemléltethetjük, melyek mindegyike - különböző szubsztituensek mellett - nitrocsoportot tartalmaz, amit hidrogénnel szelektíven aminocsoporttá kell redukálni a többi szubsztituens érintetlenül hagyásával. Ilyen szelektív redukciót csak katalitikus úton lehet megvalósítani.

A heterogén katalízis különleges alkalmazása királis vegyületek enantioszelektív előállítása, azaz olyan vegyületeké, melyek a tükörszimmetrikus izomerek közül a kívánt optikailag aktív izomert nagy feleslegben tartalmazzák. Különböző ket-tőskötést (C=C, C=O) tartalmazó szerves vegyületek hidrogénezésével, telítésével jutunk így olyan termékhez, mely a megfelelő szerkezetű (konfigurációjú) izomert tartalmazza. Mivel az optikai izomerek biológiai hatékonysága között a különbség nagy, az aszimmetrikus katalitikus eljárások elsősorban a gyógyszer- és növényvédőszeripar számára fontosak. A szokványos szintézisekkel előállítható izomerelemek (racemátok) szétválasztása helyett szelektív készítésük rendkívül előnyös.

Kalló Dénes

Különböző aromás vegyületek NO_2 csoportjának szelektív redukciója NH_2 -vé módosított platina-katalizátoron



Irodalom:

- Szabó Z. G., Kalló D.: *Kontakt katalízis, Akadémiai Kiadó, Budapest 1966*
- Le Page, J. F.: *Applied Heterogeneous Catalysis. Design-Manufacture, Use of Solid Catalysts. Editions Technip, Paris 1987*
- Knözinger, H., Kochlöfl, K.: *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim 2002*
- Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J.: *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. John Wiley & Sons 2005*
- Sheldon, R. A., Arends, I., Hanefeld, H.: *Green Chemistry and Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim 2007*
- Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim 20*

A páfrányfenyő (Ginkgo biloba)



A páfrányfenyőt sokan nevezik ginkgo bilobának, de az egyszerű ginkgo megnevezés is elterjedt. Amikor ma az emberek ginkgo bilobáról beszélnek, általában a fa levélkivonatát értik alatta. Hagyományosan azonban a gyümölcséből készítettek kivonatot. A „Ginkgo biloba” a kínai Yin-Kuo szóból származik, ami „ezüst sárgabarackot” jelent, és a biloba szó a leveinek két-karajos, érdekes alakjára utal. Az ókori Kínában több ezer éve gyógyításhoz használták. Úgy találták, hogy a magjainak külső héja mérgező (bőr irritációt okoz) de gyökereit és leveleit gyógyhatásúnak találták. Az asztma, tüdőbaj gyógyítására, továbbá a mentális aktivitás és a vérkeringés fokozására használták. A ginkgo fát a hagyományos kínai orvoslás és a népi gyógyászat ősidők óta használja. A ginkgo áltermését, „gyümölcsét” a kínaiak csemegeként is fogyasztják. Kínából Japánba került, ahol szintén



A páfrányfenyő (ginkgo biloba), kétlaki, lombhullató fa. A fa 35 méter magasra is megnő, Kína az őshazája. „Szent fának” tisztelték, kolostorok és templomok kertjében szerzetesek ápolták. Kellemetlen illatú, sokan mondják olyan, mint az avas vaj illata. A fa ellenáll bogaraknak, gombáknak, baktériumoknak. Ma a fa szinte minden kontinensen megtalálható.

tisztelet övezte, mivel úgy gondolták, hogy segít az anyáknak az anyatej képződésben. Japánból aztán elterjedt az egész világon.

Az egyik leghosszabb életű fa a Földön, ismertek 1000 évnél is idősebb példányai is. 250 millió éves növényi maradványa Franciaországban homokba ágyazva került elő. Európába és Amerikába a XVIII. században jutott el.

Magyarországon kétszáz évvel ezelőtt jelent meg a páfrányfenyő. A Szombathely közelében lévő Acsádi kastélyparkban 1807-ben ültették az első ginkgo bilobát, Ma is láthatóak példányai a budapesti Fűvészkertben és Somogyvárosban.

A páfrányfenyőknek ma mintegy 20 kihalt fajtát ismerjük, elsősorban levélmaradványokból. Darwin élő kövületnek nevezte el a fát. Mintegy 270 millió évvel ezelőtt a földtörténeti őskorban fejlődhetett ki. A Jurassic periódusban, a dinoszauruszok korában már elterjedt lehetett.

A Ginkgónak alig fordul elő természetes ellensége és úgy tűnik, a nemzetség nem véletlenül tartott ki máig hosszú évmilliók alatt. Levelei és egyéb maradványai megtalálhatók a kőzetekben a földtörténeti középkortól a jégkorszakig. Kiterjedt, megkövesedett erdőmaradványok találhatóak az Egyesült Államokban is. Jelenleg már nem alkot erdőket, kertekben, városok parkjaiban ültetik a légszennyezés csökkentésére.

Ellenálló képességére jellemző, hogy a hirosimai atombarakadás helyszínén több fa volt ültetve és a robbanás centrumától 1-1,5 km távolságra ültetett fák túléltek a robbanást, pedig az összes többi növény kiégett a környéken. Ezek a fák a



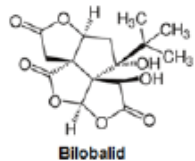
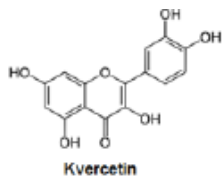
következő évben ismét rügyeztek. Emléküket ma is őrzik.

A levélkivonatok fogyasztása világszerte népszerű. Sokan fogyasztják agyi vérellátási zavar, szédülés, fülzúgás, illetve hallásgyengülés gyógyítására. Ajánlják a visszértágulat, az aranyér és a lábfejkely gyógyítására is.

A vizsgálatok kimutatták, hogy a ginkgo a flavonoidok hatása miatt jó értágító, így biztosítja a bőr és az izmok jó vérellátását, és fokozza az anyagcserét. Kiváló antioxidáns tulajdonságú, és javítja az agyi vérellátást is. A kivonat javítja a szellemi teljesítőképességet és koncentráció készséget. Előszeretettel használják az öregkori elbutulás (demencia) ellen is.

GYÓGYÍTÓ MOLEKULÁI

A ginkgo felhasználható része a levele és a magja. Leggyakrabban a leveléből készítene kivonatot. A ginkgo leveleinek kivonata számos aktív összetevőt tartalmaz, köztük flavonoidokat, terpenoidokat és szerves savakat. Sok kereskedelemben kapható ginkgo levélkivonat standardizálva, 24-25%-ban flavonoid glikozidokat és 6%-ba terpenoidokat



tartalmaz. A fő flavonoid komponensek a sok gyümölcsben és zöldségben is megtalálható kvercetin, a kempferol és a proantocianidinek. A terpenoidok közül különböző ginkgolideket, valamint bilobalidot tartalmaz. A ginkgo levélkivonat egyéb alkotórészei közé tartoznak a

biflavonok, a proantocianidinek, az alkil-fenolok, a fenolosavak és a polipropenolok.

Bár a ginkgo hatóanyagai közül soknak van saját farmakológiai hatása, bizonyíték van arra, hogy az alkotórészek szinergikusan hatnak, így együttesen nagyobb hatású farmakológiai hatásuk van, mint bármely egyedi összetevőnek.

A hatóanyagok hatásmechanizmusa csak részben ismeretes, számos elmélet létezik arról, hogy hogyan hatnak a különböző betegségekkel szemben. Az egyik elmélet az, hogy a ginkgo-levél alkotói az oxidatív károsodással szemben védik a szöveteket. A flavonoidok antioxidáns szabadgyök-fogó és gyulladáscsökkentő tulajdonságokkal rendelkeznek. A ginkgo flavonoidjai megvédik az idegsejteket és a retina szöveteket az oxidatív stressztől. Az idegsejtek és egyéb szövetek oxidatív károsodás elleni védelme megakadályozhatja a szövetek degenerációjának előrehaladását demenciában szenvedő betegekben.

HATÓANYAGAI GYÓGYHATÁSA

Az elmúlt két évtizedben számos tudományos közlemény és klinikai kísérlet foglalkozott a páfrányfenyő leveleiből készített kivonatok, - elsősorban a kereskedelmi forgalomban kapható standardizált készítmények-, biztonságos felhasználhatóságával és különböző betegségekkel szembeni hatékonyságával.

A kiegészítő és alternatív terápiák tudományos értékelésével és a klinikai információk kritikus

összefoglalásával, az Egyesült Államokban a Természetes Gyógymódok Átfogó Adatbázisa foglalkozik. A gyógymódok hatékonyságának szigorú tudományos megalapozottsága időszakonként igen eltérő lehet, attól függően, hogy mennyi megbízható adat áll rendelkezésre és azok mennyire egyértelműek. Ezért a készítmények hatékonyságát, az adatok megalapozottságától függően, különböző kategóriákba sorolja az adatbázis.

A biztos állításhoz (hatásos vagy hatástalan) teljesen egybehangzó, egyértelmű tudományos megalapozottság, azaz majdnem gyógyszerhatékonyság igazolása szükséges. A lehetséges és valószínű besorolás esetén is több adat támogatja a hatás igazolását, mint hatástalanságát, azonban a valószínű hatásos besorolásnál az adatok nagytöbbsége szól a hatásosság igazolása mellett. A készítmények hatékonyságát állandóan felülvizsgálják és amennyiben az újabb adatok indokolják, a besorolást megváltoztatják.

Az adatbázis a ginkgo biloba leveleiből készült kivonatok hatékonyságának vizsgálatával is összefoglalóan foglalkozik. A kritikus analízis első megállapítása a kivonatok biztonságos felhasználhatóságával és lehetséges mellékhatásával foglalkozik. Megállapítja, hogy a klinikai kísérletekben orálisan adagolt standardizált levélkivonatok valószínűleg biztonságosak voltak, - komoly mellékhatás hat éves periódusban nem volt tapasztalható.

Fogyasztása nagy dózisban enyhe gastrointesztinális rendellenességet, fejfájást és allergiás bőrreakciókat okozhat. Ha a betegek más olyan gyógynövényeket, kiegészítőket vagy gyógyszereket is szednek, amelyek befolyásolják a vérlemezkék aggregálódását, nem javasolt együttes fogyasztásuk. Például a rendszeresen acetil-szalicilsavat vagy véralvadásgátlót szedő betegek esetében nem tanácsos alkalmazni, mivel a ginkgo biloba készítmény fokozhatja a vérzés kialakulásának veszélyét, A levélben található még ginkgolsav is, amelynek allergizáló és toxikus hatásai lehetnek, ezért nem ajánlott teát főzni belőle. A ginkgolsavat a levélből készült szakszerű kivonat már nem tartalmazza.

A levélkivonatok hatóanyagai más gyógyszerekkel is kölcsönhatnak, például különböző görcsoldó, antidepresszáns,

antidiabetikus (pld inzulin), citokróm, és fájdalomcsillapító (ibuprofen) hatóanyagokkal. Emiatt a levélkivonatok rendszeres fogyasztása előtt a betegnek konzultálni kell orvosával. A gyerekeknek és várandós nőknek az adatbázis nem ajánlja a kivonatok fogyasztását. A friss, nyers pörkölt magok, gyökerek, levelek orális fogyasztása valószínűleg nem biztonságos. A friss gyökerek fogyasztása, potenciálisan halált is okozhat.

Az adatbázis lehetségesen hatásosnak ítéli a páfrányfenyő levélkivonatait, a kognitív funkciókra, a rövid és hosszú távú emlékezésre, a térbeli tájékozódásra és a reakcióidő javítására, a cukorbetegségnél kialakuló szembetegség - a diabéteszes retinopátia - tüneteinek javítására, a glaucoma, a zöldhályog progressziójának lassítására, a vertigo, az egyensúlyi zavarok szimptomáinak és a perifériás érbetegségek tüneteinek csökkentésére.

Az adatbázis szerint a levélkivonatok lehetséges, hogy hatástalanok az idős korral járó memóriazavarok vagy az Alzheimer betegség kifejlődésének megelőzésére, a magas vérnyomás, továbbá a szklerózis multiplex betegségek tüneteinek enyhítésére.

Az utóbbi három évben megjelent több vizsgálat eredményei azt valószínűsítik, hogy a ginkgo kivonatok a kognitív funkciók javításával segítik a kialakult Alzheimer betegségben szenvedőket, de nem tudják megakadályozni a betegség neurodegeneratív progresszióját.

A levélkivonatok valószínűleg hatástalanok a szív és érrendszerbeli betegségek enyhítésére.

Jelenleg nem áll elegendő adat rendelkezésre a hatásosság eldöntésére, a szemfenéki erek meszesedése, a hiperaktivitás, az asztma, az autizmus, a diszlexia esetében. Bár számos gyógynövény-honlap a rákos megbetegedések elkerülésére is ajánlja a páfrányfenyő leveleinek extraktumait, a hatás igazolására szintén nem áll elegendő adat rendelkezésre. **Köszegi Lidia**

IRODALOM

<https://clinicaltrials.gov/>
<http://naturaldatabase.therapeuticresearch.com/>
<http://www.orvosok.hu/gyogynovenyek/pafranyfenyo-171>
 A VIII. Magyar Gyógyszerkönyv (Ph. Hg. VIII.) hivatalos növényi drogok és növényi eredetű készítmények.

NATURAL MEDICINES
 COMPREHENSIVE DATABASE

Hatásos
 Valószínűleg hatásos
 Lehetséges, hogy hatásos
 Lehetséges, hogy hatástalan
 Valószínűleg hatástalan
 Hatástalan
 Nincs elegendő adat

A hatékonyság megítélésének fokozatai

A szám szerzői

Balbisi Mirjam
Berényi Mihály
Czakó Áron
Gózon Ákos
Kalló Dénes
Kőszegi Lídia
Lendvayné Györik
Gabriella
Marozsák Tóbiás
Ménes András
Nemes László
Nyariki Noel
Pálinkás Gábor
Simonyi Miklós
Váltner Tamás

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



Pálinkás
Gábor
főszerkesztő



Nemes
László
szerkesztő



Simonyi
Miklós
szerkesztő

The background features a large, tilted periodic table of elements. The elements are arranged in their standard periodic layout, with atomic numbers and symbols visible. The table is tilted at an angle, making it a prominent visual element on the page.