

Kémiai Panoráma

2024. évfolyam 29. szám

KÉMIAI NOBEL-DÍJ 2024

ÉLETTANI ÉS ORVOSI NOBEL-DÍJ - GÉNAKTIVITÁS ÉS ALAPELVEK

OSIRIS-REX ÉS BENNU

KÉMIA ÉS SZÉPSÉGIPAR - BIOAKTÍV PEPTIDEK A KOZMETIKUMOKBAN

ÜZEMANYAGCELLÁK - A JELEN ÉS A JÖVŐ ENERGIAFORRÁSA

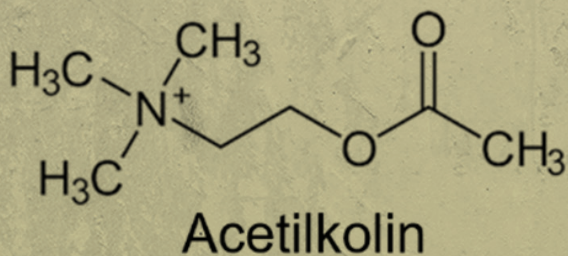
NEGYVEN ÉVE HUNYT EL G. GAYLORD SIMPSON

GYÓGYÍTÓ MOLEKULÁK NÖVÉNYEKBE - KIS METÉNG

A KISSZÖGŰ RÖNTGENSZÓRÁS

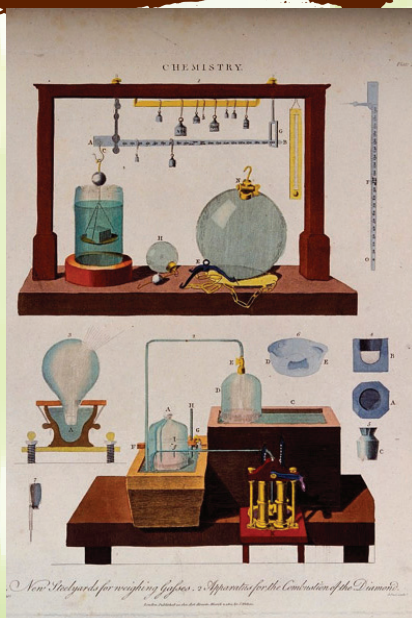
A SZEROTONIN DILEMMA

KÉT SZÉNATOMOS SZIGMA-KÖTÉS



4

Kedves Olvasónk!
Szerkesztőség



5

Kémiai Nobel-díj
A 2024. évi díjazottak
Simonyi Miklós

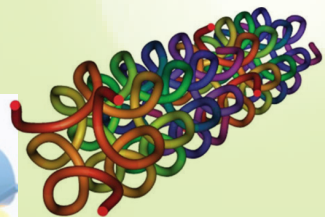
6-8

Élettani és orvosi Nobel-díj
Génaktivitás és alapelvek
Fiziológiai és Orvostudományi
Nobel-bizottság - Mattias
Karlén



9-13

Aszteroida a
laboratóriumban
II. rész
Osiris-Rex és Bennu
Pálinkás Gábor



14-19

Kémia és szépségipar
Bioaktív peptidok a kozmetikumokban
Valkó Klára



A szerkesztőség köszönetet mond az HUN-REN Természettudományi Kutatóközpontnak, a Magyar Tudományos Akadémia 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 társ inanszírozásával (3-6. számok),

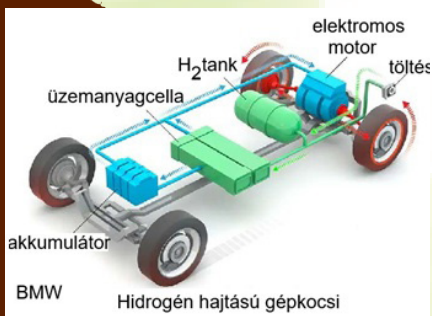


továbbá az HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont Kémiai Osztálya és a Servier Gyógyszerkutató Intézet támogatásával valósult meg.



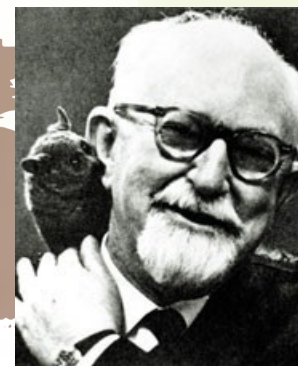
20-24

Üzemanyagcellák
A jelen és a jövő
energiaforrása
Bella József



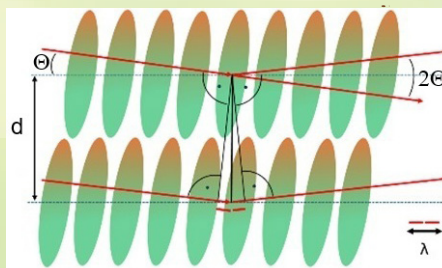
25-27

Negyven éve hunyt el
G. Gaylord Simpson
Ménes András



28-30

Gyógyító molekulák
növényekben
Kis meténg
Kőszegi Lídia

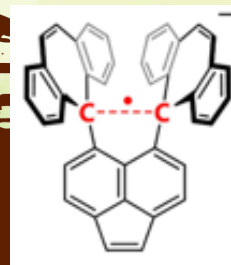


31-36

Nanoanyagok
inverz-fényképe
A kisszögű
röntgenszórás
Bóta Attila

37-38

Két szénatom, egy
szigma
Egy-elektronos C-C
 σ -kötés
Szerkesztőség



39

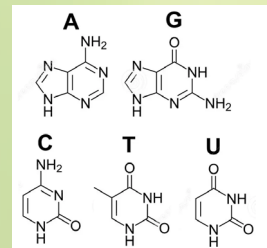
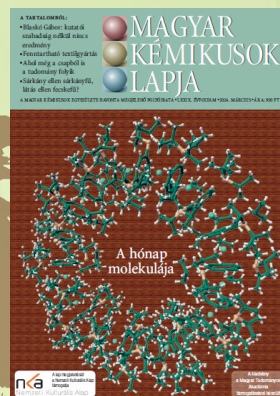
A boldogság forrása?
A szerotonin dilemma
Szerkesztőség

A szerotonint szelektíven jelző fluorofor kifejlesztése



40

Ajánló
Kémikusok Lapja



41

Hírek

KEDVES OLVASÓNK!

Az ebben az esztendőben 15. évébe lépett a Kémiai Panoráma magazin mostani száma a tudomány és általában: az élet nagy léptékű összefüggéseire keres válaszokat.

Hogy rögtön a végén kezdjük: mit mondhat a kémia a boldogságról? Miként tekintsen egy hagyományosan kifejezetten anyagelvű tudományterület a lélek ezen nagy csodájára?

De példaként említhetjük a 2024. évi kémiai Nobel-díjról szóló írásunkat, amelyben a XXI. század húszas éveinek nagy szellemi robbanását előidéző, már a közeli jövőt is nagyban befolyásoló algoritmusé: a mesterséges intelligenciáé a főszerep.

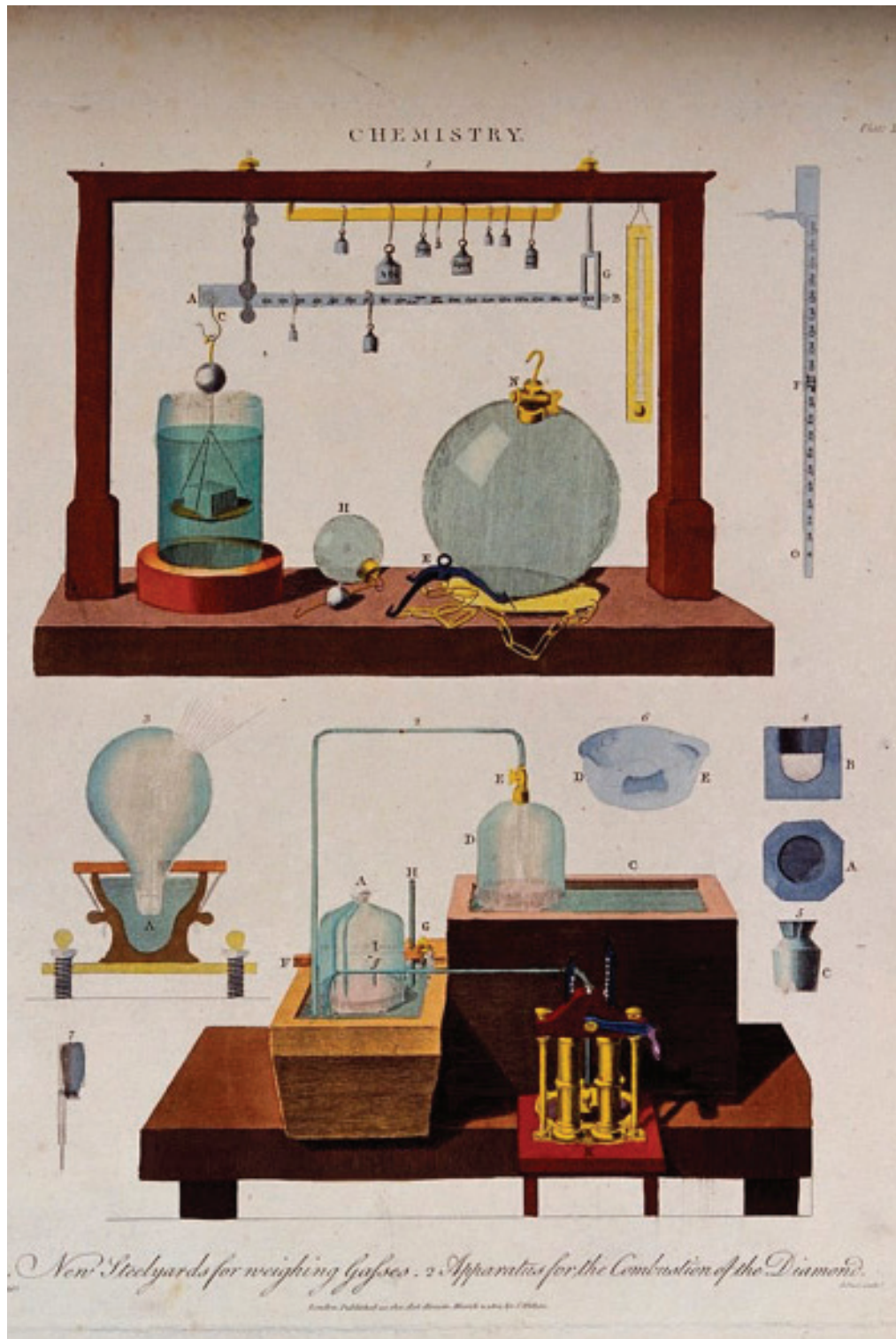
Szintén a holnapot alakító fontos kérdés, hogy milyen lesz, milyen legyen a jövő energiaforrása, s hol van ebben az útkereső kutatás-fejlesztési folyamatban az üzemanyagcellák helye?

Ám a távlatos kérdésvetések mellett marad azért még szerzői figyelmünk és szerkesztői terjedelmünk a mindennapok vegyszeti összefüggéseire is: a kémia és a kozmetikumok, valamint a gyógyító kis meténg vizsgálatára és bemutatására.

„Műszeres kémiai vizsgálatok” sorozatunk újabb részében pedig ismét egy korszerű „vegytani” vizsgálati formáról és annak eszközeiről adunk áttekintést.

Változatlanul szívesen fogadjuk Kedves Olvasóinknak a kémia, biokémia izgalmas kérdéseit ismertető, az oktatást segítő ismeretterjesztő írásait is.

panorama@kemiaipanorama.hu
Szerkesztőség





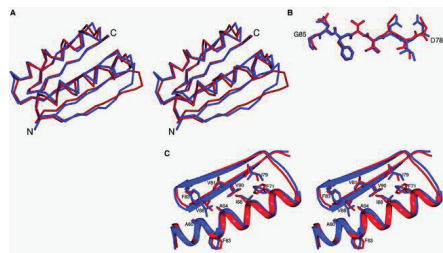
A 2024. évi díjazottak

Az idei Kémiai Nobel-díjat a mesterséges intelligencia kétféle alkotó alkalmazásáért ítelték oda:

1. új, a természetben nem létező globuláris (gombolyag-szerű) fehérjék létrehozása,
2. természetes fehérjék háromdimenziós szerkezetének meghatározása.

A 2024. évi kémiai Nobel-díjat megosztva kapta David Baker (50 %), valamint Demis Hassabis és John Jumper (25-25 %).

Nagy, de véges számú háromdimenziós fehérje szerkezetet észleltünk eddig, és egyáltalán nem világos, hogy az eddig nem észlelt szerkezetek fizikailag lehetetlenek, vagy csak az evolúciós mechanizmus nem választotta ki ezeket valamilyen célra. Új fehérjeszerkezetek tervezésének lehetősége választ adna erre a kérdésre, és ami talán még fontosabb, új működő protein funkciók, illetve új gyógyszerek kerülhetnének felfedezésre. A számítási módszerek jelentős fejlődése lehetővé tette a fehérjeszerkezetek meghatározását, de eddig még nem történt kísérlet arra, hogy olyan fehérjét tervezzünk meg, ami a természetben nem fordul elő. Baker ezt a feladatot oldotta meg egy erre a



A tervezett (kék) és röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott (piros) szerkezetek összehasonlítása. A az α -helix szerkezetek átfedése. B a C-terminálisok átfedése, összehasonlítása. C az egymással átfedő oldalláncok sztereo-ábrája.



célra fejlesztett „Rosetta” algoritmussal: egy 93 aminosavat tartalmazó önkényesen meghatározott térszerkezetű, ismeretlen szekvenciájú fehérjét hozott létre. A röntgendiffrakciós vizsgálat igazolta a program által megadott szerkezetet [1].

Demis Hassabis 2010-ben alapította meg az akkor gépi tanulással foglalkozó

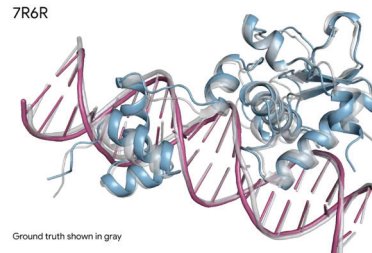
„*A mesterséges intelligencia növekvő veszélyekkel is jár*”

startupként induló DeepMindot. Hassabis és Jumper 2020-ban az AlphaFold2 megalkotásában játszottak úttörő szerepet. A Nature-ben [2] közölt algoritmus segítségével azóta lényegében az összes ismert fehérje (200 millió) háromdimenziós szerkezetét sikerült meghatározni.

Hassabis nemrég megalapította a kifejezetten gyógyszerhatóanyagok kifejlesztését célzó startupját, az Isomorphic Labs-et. A Google DeepMind és az Isomorphic Labs idén bemutatták az AlphaFold3 algoritmust, amely már a DNS és RNS szerkezetét is meg tudja határozni. Példaként bemutatjuk egy DNS-kötő fehérje és DNS szakaszának az AlphaFold3 által előre jelzett szerkezetét.

Az AlphaFold2 programról és annak teljesítményéről a Kémiai Panoráma 24. számában írtunk (24, 24-26, 2022).

7R6R



A kék szín a fehérje, a rózsaszín a DNS, a szürke a Röntgendiffrakciós térszerkezet. (Illusztráció: Google Deepmind)

Geoffrey Hinton, az idei fizikai Nobel-díj egyik nyertese felhívta a figyelmet arra, hogy az általa is létrehozott mesterséges intelligencia növekvő veszélyekkel is jár:

„Get more serious about safety or they could endanger humanity!” („Vegyünk komolyabban a biztonságot, vagy különben veszélyeztetjük az emberiséget!”) – mondta egy interjúj alkalmával. Félő, hogy a mesterséges intelligencia olyan, mint egy rendkívül okos gyerek, aki mindenre képes, de nincs felelősségérzete.

Simonyi Miklós

* IRODALOM

1. B. Kuhlman, G. Dantas, G.C. Ireton, G. Varani, L. Stoddart, D. Baker, *Science*, 302,

1364-1368, (2003). DOI: 10.1126/science.1089427

2. J. Jumper, D. Hassabis, *Nature* Vol 595, 29 July 2021 p.635.

Génaktivitás és alapelvek

A 2024-es élettani és orvosi Nobel-díjat Victor Ambros (UMass Chan Medical School, Worcester, MA, USA) és Gary Ruvkun, (Harvard Medical School, Boston, MA, USA) nyerte el „a mikroRNS felfedezéséért és a poszt-transzkripciós génszabályozásban betöltött szerepének feltárásáért”.

A NOBEL BIZOTTSÁG SAJTÓKÖZLEMÉNYE

Az idei Nobel-díjjal két tudóst tüntetnek ki a génaktivitás szabályozását szabályozó alapelv felfedezéséért.

A kromoszómáinkban tárolt információ a testünk összes sejtjére vonatkozó használati útmutatóhoz hasonlítható. Minden sejt ugyanazokat a kromoszómákat tartalmazza, így minden sejt pontosan ugyanazokat a génekészleteket és pontosan ugyanazokat

az utasításokat tartalmazza. Mégis, a különböző sejtípusok, mint például az izom- és idegsejtek, nagyon eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. Hogyan keletkeznek ezek a különbségek? A válasz a génszabályozásban rejlik, amely lehetővé teszi, hogy minden sejt csak a megfelelő utasításokat válassza ki. Ez biztosítja, hogy minden sejtípusban csak a megfelelő génekészlet legyen aktív.

Victor Ambros és Gary Ruvkun arra voltak kíváncsiak, hogyan fejlődnek ki a különböző sejtípusok. Felfedezték a mikroRNS-t, az apró RNS-molekulák új osztályát, amelyek döntő szerepet játszanak a génszabályozásban. Úttörő felfedezésük a génszabályozás teljesen új elvét tárta fel, amely elengedhetetlennek bizonyult a többsejtű szervezetek, köztük az emberek számára. Ma már ismert, hogy az emberi genom több mint ezer mikroRNS-t kódol. Meglepő felfedezésük a génszabályozás teljesen új dimenzióját tárta fel. A mikroRNS-ek alapvetően fontosnak bizonyulnak az organizmusok fejlődésében és működésében.



Victor Ambros

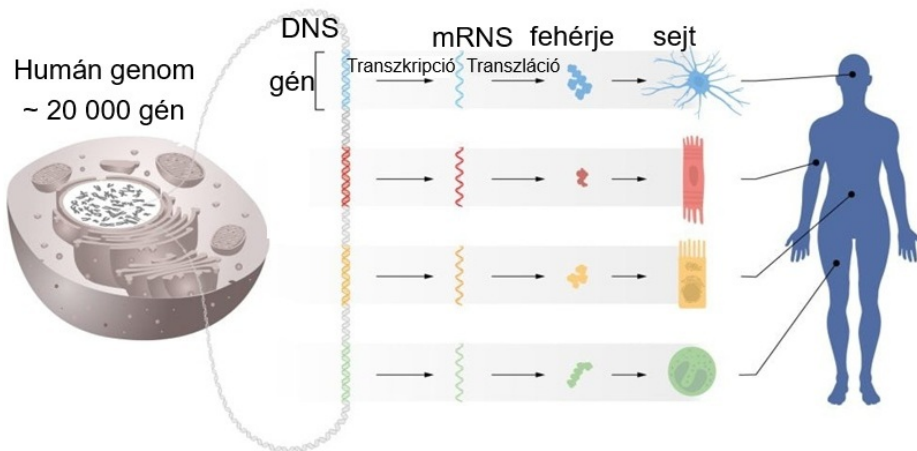
Gary Ruvkun

ALAPVETŐ SZABÁLYOZÁS

Szerveink és szöveteink számos különböző sejtípusból állnak, amelyek mindegyike azonos genetikai információval rendelkezik a DNS-ben. Ezek a különböző sejtek azonban egyedi fehérjekészleteket fejtenek ki. Hogyan lehetséges ez? A válasz a génaktivitás pontos szabályozásában rejlik, hogy csak a megfelelő génekészlet legyen aktív minden egyes sejtípusban. Ez lehetővé teszi például az izomsejtek, a belsejtek és a különböző típusú idegsejtek számára, hogy speciális funkciójukat elvégezzék. Ezenkívül a génaktivitást folyamatosan finomhangolni kell, hogy a sejtfunkciókat testünk és környezetünk változó körülményeihez igazítsuk. Ha a génszabályozás rosszul megy, súlyos betegségekhez, például rákhoz, cukorbetegséghez vagy autoimmunitáshoz vezethet. Ezért a génaktivitás szabályozásának megértése évtizedek óta fontos cél.

A genetikai információ áramlása a DNStől az mRNS-en át a fehérjékig.

Ugyanez a genetikai információ tárolódik testünk összes sejtjének DNS-ében. Ehhez a génaktivitás pontos szabályozására van szükség, hogy csak a





megfelelő génekészlet legyen aktív minden egyes sejttípusban.

Az 1960-as években kimutatták, hogy a speciális fehérjék, az úgynevezett transzkripciós faktorok, képesek kötődni a DNS bizonyos régióihoz, és szabályozzák a genetikai információ áramlását azáltal, hogy meghatározzák, mely mRNS-ek keletkeznek. Azóta több ezer transzkripciós faktort azonosítottak, és sokáig úgy vélték, hogy a génszabályozás fő elvei megoldódtak. 1993-ban azonban az idei Nobel-díjasok váratlan eredményeket tettek közzé, amelyek a génszabályozás új szintjét írják le, ami rendkívül jelentősnek bizonyult és megőrződött az evolúció során.

EGY KIS FÉREG KUTATÁSA NAGY ÁTTÖRÉSHEZ VEZET

Az 1980-as évek végén Victor Ambros és Gary Ruvkun posztdoktori ösztöndíjasok voltak Robert Horvitz laboratóriumában, aki 2002-ben Nobel-díjat kapott Sydney Brenner és John Sulston mellett. Horvitz laboratóriumában egy viszonylag igénytelen, 1 mm hosszú orsóférget (*C. elegans*) tanulmányoztak. Kis mérete ellenére a *C. elegans* számos speciális sejttípussal rendelkezik, mint például az ideg- és izomsejtek, amelyek nagyobb, magasabb rendű állatokban is megtalálhatók, így hasznos modell annak vizsgálatára, hogy a szövetek hogyan fejlődnek és érnek a többsejtű szervezetekben. Ambros és Ruvkun olyan gének iránt érdeklődtek, amelyek szabályozzák a különböző genetikai programok aktiválásának időzítését,

”
Victor Ambros és Gary Ruvkun felfedezte a mikroRNS-t, az apró RNS-molekulák új osztályát, amely kulcsfontosságú a génszabályozáshoz. A mikroRNS-ek úgy szabályozzák a génaktivitást, hogy az mRNS komplementer szekvenciáihoz kötődnek, blokkolva a fehérjetermelést. Ez a felfedezés elengedhetetlen annak megértéséhez, hogy a különböző sejttípusok hogyan fejlődnek és működnek a többsejtű szervezetekben. A kóros mikroRNS-szabályozás olyan betegségekhez vezethet, mint a rák, a cukorbetegség és az autoimmunitás.
 ”

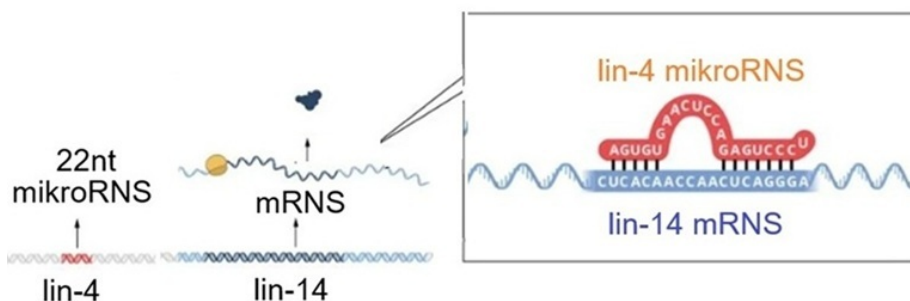
biztosítva, hogy a különböző sejttípusok a megfelelő időben fejlődjenek. Két mutáns féregtörzset, a lin-4-et és a lin-14-et tanulmányozták, amelyek hibákat mutattak a genetikai programok aktiválásának időzítésében a fejlődés során. A díjazottak azonosítani akarták a mutált géneket és megérteni funkciójukat. Ambros korábban kimutatta, hogy a lin-4 gén a lin-14 gén negatív szabályozójának tűnik. A lin-14 tevékenység blokkolásának módja azonban nem ismert. Ambros és Ruvkun

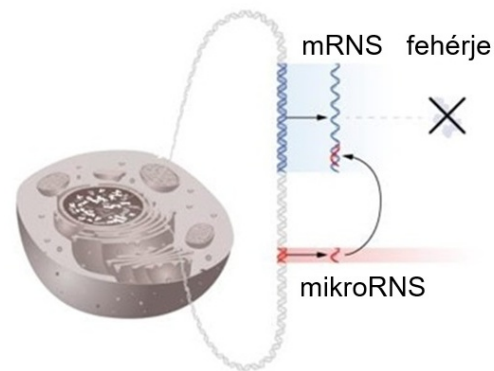
kíváncsiak voltak ezekre a mutánsokra és lehetséges kapcsolatukra, és elhatározták, hogy megoldják ezeket a rejtélyeket.

Ambros felfedezte, hogy a lin-4 gén egy apró RNS-t, mikroRNS-t kódol, amely nem kódol fehérjét. Ruvkun klónozte a lin-14 gént, és a két tudós rájött, hogy a lin-4 mikroRNS szekvencia megegyezik a lin-14 mRNS komplementer szekvenciájával.

Posztdoktori kutatása után Victor Ambros elemezte a lin-4 mutáns újonnan létrehozott laboratóriumában a Harvard Egyetemen. A módszeres feltérképezés lehetővé tette a gén klónozását, és váratlan felfedezéshez vezetett. A lin-4 gén szokatlanul rövid RNS-molekulát hozott létre, amelyből hiányzott a fehérjetermelés kódja. Ezek a meglepő eredmények azt sugallták, hogy ez a lin-4-ből származó kis RNS felelős a lin-14 gátlásáért. Hogyan működhet ez?

Ezzel párhuzamosan Gary Ruvkun a lin-14 gén szabályozását vizsgálta újonnan létrehozott laboratóriumában a Massachusetts General Hospitalban és a Harvard Medical Schoolban. Ellentétben azzal, ahogyan a génszabályozás működését akkoriban ismerték, Ruvkun kimutatta, hogy a lin-4 nem gátolja a lin-14-ből származó mRNS-termelést. Úgy tűnt, hogy a szabályozás a génextpresszió folyamatának egy későbbi szakaszában, a fehérjetermelés leállításával következik be. A kísérletek a lin-14 mRNS egy szegmensét is kimutatták, amely szükséges volt a lin-4 gátlásához. A két díjazott összehasonlította eredményeit, ami áttörést jelentő felfedezést eredményezett. A rövid lin-4 szekvencia megfelelt a lin-14 mRNS kritikus szegmensében lévő komplementer szekvenciáknak. Ambros és Ruvkun további kísérleteket végeztek, amelyek azt mutatták, hogy a lin-4 mikroRNS kikapcsolja a lin-14-et azáltal, hogy kötődik az mRNS komplementer szekvenciáihoz, blokkolva a lin-14 fehérje termelését. A





szabályozni, és fordítva, egyetlen gént több mikroRNS is szabályozhat, ezáltal koordinálva és finom hangolva a gének teljes hálózatát.

APRÓ RNS-EK, AMELYEK MÉLY FIZIOLÓGIAI JELENTŐSÉGGEL BÍRNAK

A mikroRNS által végzett génszabályozás, amelyet először Ambros és Ruvkun fedezett fel, több százmillió éve működik. Ez a mechanizmus lehetővé tette az egyre összetettebb szervezetek evolúcióját. Genetikai kutatásokból tudjuk, hogy a sejtek és szövetek mikroRNS-ek nélkül nem fejlődnek normálisan. A mikroRNS rendellenes szabályozása hozzájárulhat a rák kialakulásához, és a mikroRNS-eket kódoló gének mutációit találták az emberekben, ami olyan állapotokat okoz, mint a veleszületett halláskárosodás, a szem és a csontrendszeri rendellenességek. A mikroRNS-termeléshez szükséges fehérjék egyikének mutációja a DICER1 szindrómát eredményezi, amely egy ritka, de súlyos szindróma, különböző szervekben és szövetekben rákhoz kapcsolódik.

Ambros és Ruvkun felfedezése a *C. elegans* nevű kis féregben váratlan volt, és a génszabályozás új dimenzióját tárta fel, amely minden összetett életforma számára nélkülözhetetlen.

© A Fiziológiai és Orvostudományi Nobel-bizottság III. Mattias Karlén sajtóközleményének fordítása

génszabályozás új elvét fedezték fel, amelyet egy korábban ismeretlen típusú RNS, a mikroRNS közvetít! Az eredményeket 1993-ban két cikkben tették közzé a *Cell* folyóiratban.

A publikált eredményeket kezdetben szinte fülsiketítő csend fogadta a tudományos közösség részéről. Bár az eredmények érdekesek voltak, a génszabályozás szokatlan mechanizmusát a *C. elegans* sajátosságának tekintették, amely valószínűleg irreleváns az emberek és más összetettebb állatok számára. Ez a felfogás 2000-ben megváltozott, amikor Ruvkun kutatócsoportja közzétette egy másik mikroRNS

felfedezését, amelyet a *let-7* gén kódol. A *lin-4*-től eltérően a *let-7* gén erősen konzerválódott és jelen volt az egész állatvilágban. A cikk nagy érdeklődést váltott ki, a következő években több száz különböző mikroRNS-t azonosítottak. Ma már tudjuk, hogy az emberekben több mint ezer gén van a különböző mikroRNS-ekhez, és hogy a mikroRNS által történő génszabályozás univerzális a többsejtű szervezetekben.

A mikroRNS kötődése a fehérjeszintézis gátlásához vagy az mRNS lebomlásához vezet. Érdekes módon egyetlen mikroRNS számos különböző gén expresszióját képes



Osiris-Rex és Bennu

A NASA Osiris-Rex űrszondája által a Bennu széntartalmú aszteroida felszínéről gyűjtött és 2023. szeptemberében Földre visszatérített minták kémiai összetétele, az élet keletkezése előtti érintetlen nyomokat őriznek a korai naprendszer folyamatairól.

Az anyagminta laboratóriumi műszeres vizsgálatai eredményeként bebizonyosodott, hogy az aszteroida a fehérjeszintézishez szükséges prebiotikus aminosavakat, aminokat, és más oldható szerves vegyületeket, valamint víztartalmú ásványi anyagokat, köztük karbonátokat, szulfitokat, olivint és magnetitet tartalmaznak, amelyek hozzájárulhattak az élet kialakulásához a Földön. Összesen 28 egyedi aminosavat és 16 aminot azonosítottak az agyagminta vizes kivonatában, a fehérjeépítő (proteinogén) 20 standard aminosavból 13-at. A minták tartalmaznak nem-fehérjeépítő ritka földi aminosavakat is. Az összes királis, nem fehérjeépítő aminosav racém keverékként van jelen (d/l ~ 1) a mintákban.

Az aszteroidák a Naprendszerünket mintegy 4,6 milliárd évvel ezelőtt alkotó

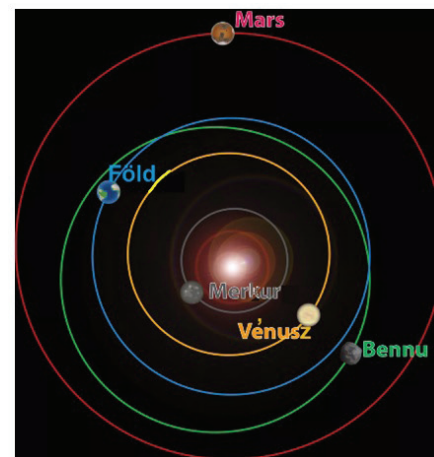
anyag maradványai, a bolygók építőkövei, és a földi élet kialakulásához szükséges alapvető kémiai vegyületek forrásai is lehetnek. Mivel az aszteroidákon nem léptek fel azok az erők, amelyek a Naprendszer bolygóin és holdjain

Értékes információkkal szolgál Naprendszerünk kialakulásáról és fejlődéséről

megváltoztatták a kőzeteket, ezek a kisbolygók megőrizték a Naprendszer kialakulásában résztvevő anyag mintáit. Fizikai és kémiai tulajdonságaiknak tanulmányozása fontos ahhoz, hogy megértsük, hogyan jöttek létre a bolygók és más naprendszerbeli testek, és tisztázzuk a földi élet eredetének forrását.

A BENNU ASZTEROIDA

A Bennu aszteroida, hivatalos nevén 101955 Bennu, a földközeli Apollo csoportba tartozó, C típusú szénben gazdag, a gravitáció és kohézió által összetartott számos szikladarabból álló,

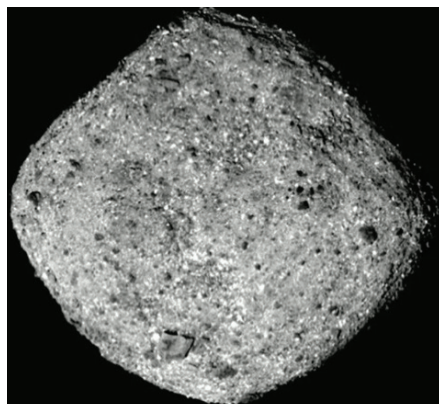


un, „törmelékhalom” aszteroida. Az aszteroida felszínének nagy széntartalma miatt a felületét érő napfénynek körülbelül csak négy százalékát tükrözi vissza. (a Vénusz 65, a Föld 30 százalékát).

A C típusú aszteroidák a Naprendszerünk legősibb égitestei közé tartoznak. A Bennu valószínűleg a Mars és a Jupiter közötti kisbolygóövből származik. A csillagászok úgy gondolják, hogy egy nagy, szénben gazdag aszteroida (szülőaszteroida) valamikor 800 millió és 2 milliárd évvel ezelőtt túlélt egy katasztrofális ütközést, amelynek során több ezer darabra tört és a Bennu ennek az egyik maradványa, amely aztán közelebb sodródott a Földhöz.

Az aszteroida egy kis égitest, egyenlítőjénél körülbelül fél kilométer széles (hasonló a Ryuguhoz). Összehasonlításképpen, a Plútó törpebolygó több mint 2300 km átmérőjű. A Bennu átlagos keringési távolsága a Naptól körülbelül 168 millió kilométer, ami csak valamivel nagyobb, mint a Föld átlagos 149 millió km-es keringési távolsága.

A Bennu 1,2 évente tesz egy kört a Nap körül. 4,3 óránként tesz egy teljes fordulatot a tengelyén (Ryugu 7,6 h). A Bennu hatévente közelíti meg a Földet,



101955 Bennu



A Bennu felszíne Foto: Osiris.Rex

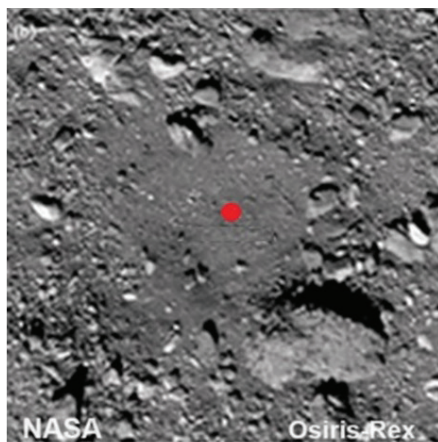
bár a pontos távolsága a Földtől ezen megközelítések során változó. Keringési pályája körülbelül 5 fokkal megdől a Földéhez képest.

Az aszteroida forgási tengelye körülbelül 175 fokkal dől, így északi pólusa „dél felé” mutat a Föld északi pólusához képest.

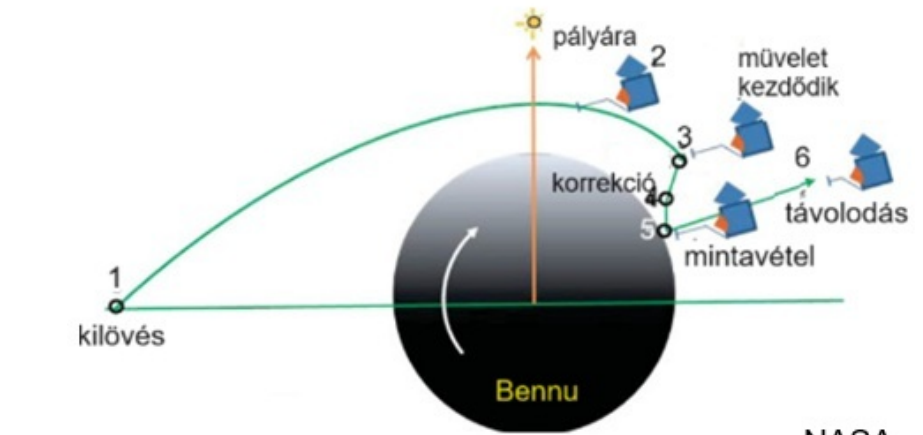
A Bennu összetétele nem esett át jelentős változásokon, ami azt jelenti, hogy a sötét felszínén és alatta található vegyületek és kőzetek a Naprendszer keletkezésekor fennálló állapotot tükrözik.

AZ OSIRIS-REX ŰRSZONDA

A Cape Canaveral űrközpontból 2016 szeptember 6-án Atlas V411 rakétával indított ~másfél tonna tömegű űrszonda, a kisbolygót 2018. december 3-án érte el. 505 napot repült együtt a Bennu kisbolygóval, miközben azt közelből három kamerával, lézeres távmérővel, hőkamerával (ásványi és hőmérsékleti



A mintavétel helye 1km magasságból



NASA

Mintavétel a felszínről

adatokhoz), egy látható és infravörös spektrométerrel (a szerves anyagok azonosításához), valamint egy röntgen képalkotó spektrométerrel (elemanalízishez), részletesen megvizsgálta a felszínét.

Miután 2018. december 3-án megérkezett a Bennuhoz, az OSIRIS-Rex részletesen feltérképezte az aszteroidát, Eközben az irányító központ biztonságos mintagyűjtő helyet keresett az aszteroida rendkívül veszélyes sziklákkal borított felületén.

Az űrszonda nem szállt le az aszteroida felszínére, csak leereszkedve érintette a Bennut 2020 október 20-án, és a talajon lévő port robotkarja segítségével „megfújva”, vett mintát a felszálló porból.

Az űrszonda 2021 márciusában hagyta el a Bennu térségét, s 2023 szeptember 24-én a 120 gramm törmelékét és port szállító kapszulája hosszú űrutazás után visszatért földközelpbe. A szonda 2023. szeptember 24-én a Földtől 101 000 kilométer távolságban kidobta a minta visszatérő kapszuláját, amely belépve a légkörbe, körülbelül 18 km/h sebességgel landolt Utah állam egy gyakorló terén. Közben az űrszonda a Földtől tovább manőverezett és folytatta útját az Apophis aszteroida 2029-ben tervezett megközelítésére.

A kutatók a kapszulát steril körülmények között laboratóriumukba szállították, ahol a tartály külső fedelét kinyitva bónusz aszteroidaanyagot

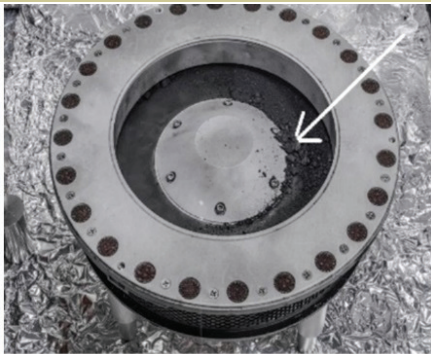


fedeztek fel, amely a gyűjtőfejet, a tartály fedelét és a talpát kívülről borította. (A gyűjtött minta ezen belül van). Annyi többletanyag volt, hogy az lelassította az elsődleges minta begyűjtésének és tárolásának gondos folyamatát.

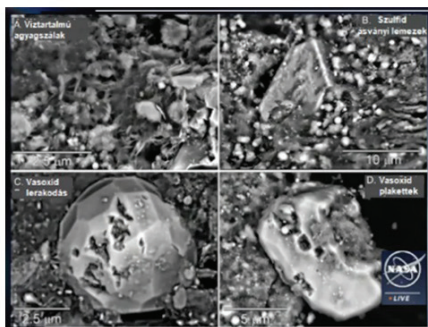
Már az első két hétben a tudósok gyors elemzéseket végeztek a bónusz anyagon. Pásztázó elektronmikroszkóppal képeket gyűjtöttek, infravörös méréseket, röntgendiffrakciós és kémiai elemanalízist végeztek. Ez a korai vizsgálat bizonyítékot



Mintavétel



Erika Blumefeld & Joseph Aebersold/NASA
A mintatartó külső fedele



Ásványok az Osiris-Rex mintatartó fedelén

szolgáltató arra, hogy a mintában bőségesen található szén és víz, mind hidratált ásványok, mind szerves anyagok formájában.

ÁSVÁNYI ÖSSZETÉTEL ÉS ELEMENALÍZIS

A minta kénben gazdag kristályvizes ásványokat tartalmaz. Ezeknek az anyagoknak a jelenléte értékes információkkal szolgál Naprendszerünk kialakulásáról és fejlődéséről.

A minta hidratált, hidrogén tartalma 0,84–0,95 tömeg%, szén tartalma 4,5–4,7 tömeg%. Ásványi összetétele hasonlít a primitív, víztől módosult széntartalmú földönkívüli mintákhoz, amelyek csökkenő mennyiségű sorrendje a következő: filloszilikátok (szerpentin és szmektit); Fe,Ni-szulfidok, beleértve a pirrotitot és a pentlanditot; magnetit; karbonátok, például kalcit, dolomit; olivin; alacsony Ca-tartalmú piroxén; és Mg,Na- és Ca-foszfátok.

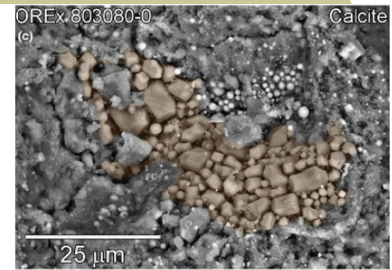
A legvárhatóbb eredmény a vízoldható foszfátok jelenléte. Ezek a vegyületek a Föld összes ismert életjeleségének a biokémiai összetevői. Bár hasonló foszfátokat találtak a JAXA (Japan Aerospace Exploration Agency) Hayabusa2 küldetése által 2020-

ban szállított Ryugu aszteroida mintában is. A Benu mintában kimutatott magnézium-nátrium-foszfát a meteoritmintákban példátlan tisztaságával és szemcséinek méretével tűnik ki.

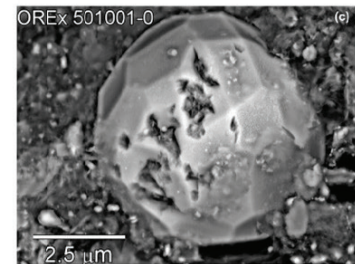
A foszfátok jelenléte és állapota is, más elemekkel és vegyületekkel együtt az aszteroida vizes múltjára utal.

Az elektronmikroszkóppal azonosított szerves nanogömböcskék és policiklikus aromás szénhidrogének jelenléte arra utal, hogy nem érte az aszteroidát nagyobb hőterhelés. A mintában kimutatták preszoláris karbid és grafit jelenlétét is. Ezek az eredmények együttesen arra utalnak, hogy a Bennut alkotó anyagok bár vizes hatás következtében nagymértékben módosultak, megőriztek nyomokat a protoplanetáris korongból.

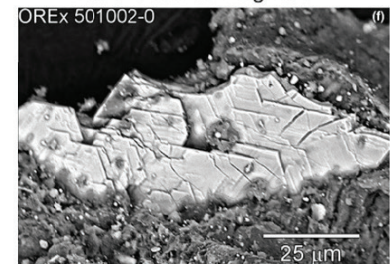
Az alábbi ábrák a Benu minta elemeinek koncentrációját ábrázolja röntgen-pordiffrakciós mérés alapján, a növekvő illékonyaság sorrendjében, összehasonlítva a Ryugu és neves meteoritok esetében mért koncentrációkkal. A koncentrációk a CI típusú kondritok elemkoncentrációinak irodalmi átlagos értékeivel normalizáltak. Ezt a csoportot az Ivuna szenes kondrit típusú meteoritról nevezték el. Egykor ezt a szenes kondritot tekintették a legkevésbé módosultnak a szenes kondritok között. Viszonylag nagy mennyiségű kötött vizet tartalmaz ásványaiban (20%). Szervesanyag tartalma is jelentős, amely aminosavak és



Kalcit

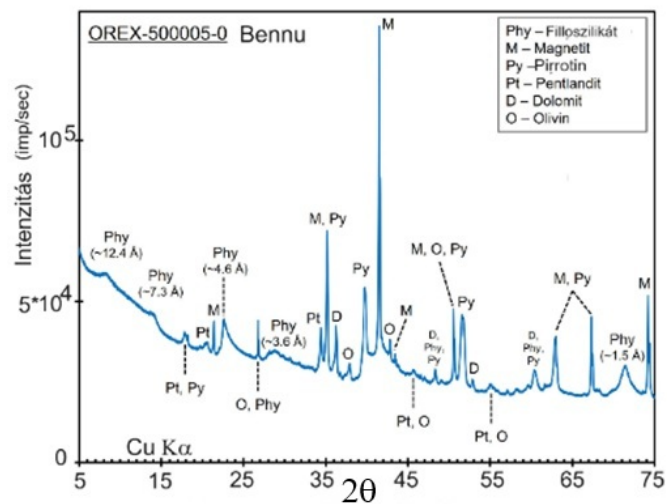


Dodekaédeseres magnetit

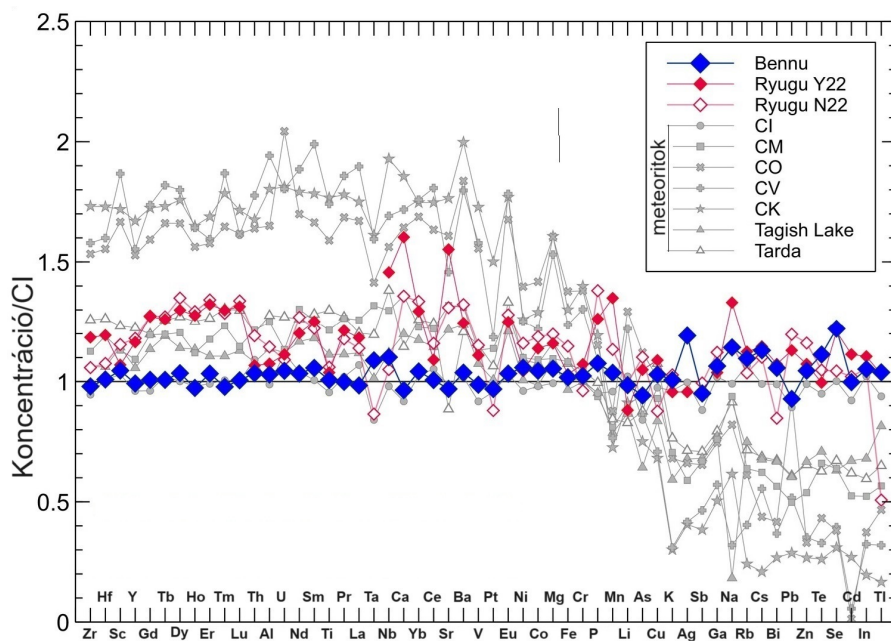


Pseudohexagonál pirrotin lemezek

policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) formájában fordul elő benne. Vizes átalakulás eredményeként létrejött filloszilikátok, magnetit, olivin kristályok alkotják a sötét színű mátrixot. Feltételezik, hogy sohasem melegedtek föl 50 °C-nál magasabb hőmérsékletre. Valószínűleg a Naprendszer leghűvösebb tartományaiban keletkeztek, valahol a külső



Röntgen-pordiffrakciós diagram



Az elemek koncentrációja a Benu mintában a növekvő illékonyaság sorrendjében, összehasonlítva a Ryugu minták és különböző meteoritok elemösszetételével
A koncentrációk a CI kondritok irodalmi átlagértékével normalizáltak

D. S. LAURETTA et al., Meteoritics & Planetary Science 26 June 2024

Naprendszerben. A ma legismertebb öt CI szenes kondrit: Ivuna, Orgueil, Alais, Tonk és Revelstoke. (Forrás: https://hu.wikipedia.org/wiki/Szenes_kondritok)

A röntgen-pordiffrakciós eredmények azt mutatják, hogy a filoszilikát a domináns ásványi fázis, amely a térfogat körülbelül 80 százalékát teszi ki. A szulfidok a térfogat mintegy 10% -át, míg a magnetit, a karbonát és az olivin körülbelül 5%, 3% és 2% -ot tesz ki.

Az elemzés azt mutatta, hogy a Benu minta elemösszetétele hasonló a CI kondritok átlagos összetételéhez, bár nagyobb mennyiségben tartalmaz nagyobb illékonyaságú elemeket, pld. Na, K, Zn, etc., mint a széntartalmú kondrit tartalmú meteoritok, amelyeket mellette elemeztek.

Hasonlít az összetétele a Ryugu aszteroidáról visszajuttatott mintákéhoz is, a hóálló fémek dúsulása nélkül.

A nagyobb illékonyaságú elem gőznyomása egy adott hőmérsékleten nagyobb, a kevésbé illékony elemhez képest.

SZERVESANYAG-TARTALOM

A NASA OSIRIS-Rex küldetése által a Benu aszteroidáról gyűjtött minta kezdeti vizsgálatai azt mutatják, hogy a minta magas széntartalmú, számos szerves molekulát, aminosavakat, aminokat, szénhidrogéneket és vizet tartalmaz. Az eredmények arra utalnak, hogy a földi élet építőkövei jelen lehetnek az aszteroida anyagában.

A kutatók a kapott minta 25 mg mennyiségű részéből vizes kivonatokat készítettek, majd 24 órán át 100 °C-on melegítették. A vizes kivonat körülbelül 20 százalékát szabad ammónia, szabad C1-C6 alifás amin és szabad C2-C6 aminosav tartamát közvetlenül analizálták származékképzéses folyadékromatográfiával UV fluoreszcencia detektálással és repülési idő tömegspektrometriával. (lásd Kémiai Panoráma 2023 28. szám).

A fennmaradó vizes kivonatokat megszáritották, és 6 M sósav-gőz alatt 150 °C-on 3 órán át savasan hidrolizálták, sómentesítették, majd a C2-C6 aminosavak szabad és teljes mennyiségét, valamint a királis aminosavak

d/l arányát LC-FD/ToF-MS és LC-FD/FT-MS segítségével határozták meg. (KP28)

Összesen 28 egyedi aminosavat és 16 amint azonosítottak a Benu agyagminta vizes kivonatában, beleértve a fehérjeépítő (proteinogén) 20 standard aminosavból 13-at, valamint az összes C3-C5 aminosav izomert is. Az aminosav-eloszlást Bennuban a szabad glicin uralja.

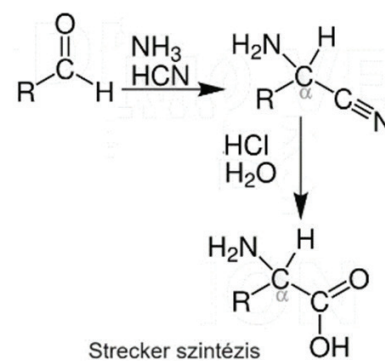
A β -alanin relative sokkal alacsonyabb koncentrációval fordult elő, mint a korábbi Hayabusa űrszonda által vett Ryugu aszteroida mintáiban.

A Benu minta tartalmaz nem-fehérje építő ritka földi aminosavakat is, az izovalint és az α -aminoizovajsavat. Az összes királis, nem fehérjeépítő aminosav (~70 nmol g⁻¹) racém keverékként volt jelen (d/l ~ 1) a mintákban. A C2-C6 aminosavak teljes mennyisége Bennuban (~70 nmol/g) ~3,5x kisebb volt, mint a Murchison és ~4,5x nagyobb, mint a hasonló technikával mért Ryugu mintában.

A mintákat rendkívül magas ammónia koncentráció jellemezte (~13 600 nmol g⁻¹), és jelentős volt a metil-amin és etil-amin koncentrációjuk (~1035 nmol g⁻¹).

A szabad ammónia, a metil-amin és az etil-amin illékonyak, emiatt nem illékony sókként vagy szerves anyagokhoz vagy agyagásványokhoz megkötve kellett jelen lenniük a mintákban a forróvizes extrakció előtt.

A megnövekedett ammónia és glicin mennyisége arra utal, hogy a korai vizes átalakulási fázisban a Benu szülőtestén Strecker-szintézis volt aktív.





Más aminosavképző mechanizmusoknak is elő kellett fordulniuk, hogy megmagyarázzák a Bennu-kivonatokban lévő nem- α -aminosavakat, amelyeket, a Strecker szintézissel nem lehet előállítani.

A Bennu aszteroidán található szénhidrogének különösen érdekesek, mivel a legegyszerűbb szerves molekulák közé tartoznak, amelyek kizárólag hidrogén- és szénatomokból állnak. Ezek a vegyületek alapvető építőkövei az összetettebb szerves molekuláknak, és betekintést nyújthatnak a korai Naprendszerben lejátszódott kémiai folyamatokba.

A Bennu szénhidrogénjei közé tartoznak mind az alifás szénhidrogének (amelyek egyenes vagy elágazó láncúak), mind az aromás szénhidrogének (amelyek gyűrűs szerkezeteket tartalmaznak).

Ezeknek a szénhidrogéneknek a jelenléte is arra utal, hogy a Bennu különböző kémiai folyamatokon ment keresztül, esetleg ultrabolya sugárzásnak és kozmikus sugárzásnak való kitétséggel, ami szerves molekulák kialakulásához és megváltozásához vezethetett.

Korábban a több földönkívüli anyagról kimutatták, hogy aminosavakat, nukleotidokat és cukrokat tartalmaznak. A japán Hayabusa2 által a Ryugu aszteroidáról gyűjtött mintákban több mint tízféle aminosavat, uracil nukleotidot, az RNS egyik építőelemét a niacint (B-vitamint), és számos nitrogén tartalmú molekulát mutattak ki. (Kémiai Panoráma 26. szám (2022))

1969-ben Ausztráliában Földre hullott és széles körben tanulmányozott, nagy tömegű Murchinson meteorit, számos szerves vegyületet mellett aminosavakat és a nukleobázisokat tartalmaz. A szénben gazdag NWA 801 meteorit ribózt és más biológiailag esszenciális cukrokat tartalmaz.

Ezek az eredmények együttesen azt sugallják, hogy az élet építőkövei széles körben elterjedtek lehettek a korai Naprendszerben, és kerülhettek a Földre is, segítve itt az élet kifejlődését. Jelenlétük az Univerzum más részein – más bolygókon vagy holdakon – is vezethetett vagy vezethet életjelenségek kialakulásához.

KATALOGIZÁLT ASZTEROIDÁK

Teleszkóp által megfigyelt első aszteroida, a Mars és a Jupiter közötti aszteroida öv legnagyobb objektuma, a Ceres volt.

Giuseppe Piazzi olasz csillagász fedezte fel 1801-ben. Az ezt követő mintegy két évszázadban számos aszteroidát fedeztek fel a csillagászok távcsöves vizsgálatokkal.

Jelenleg a NASA Jet Propulsion Laboratóriuma adatbázisában több, mint 1,3 millió aszteroida van katalogizálva. Ezeknek az aszteroidáknak a többsége a Mars és a Jupiter közötti fő aszteroida övben található. Becslések szerint több mint 35 000 földközeli aszteroida (NEO) létezik, és a Neptunusz és a Plutó közti távoli Kuiper övben több mint 1000 ismert. (Kémiai Panoráma 26. szám, 2022)

Az aszteroidák űrszondás kutatása fél évszázaddal ezelőtt kezdődött. Az első űrszonda, amely elhaladt egy aszteroida mellett, a Galileo volt. 1991-ben találkozott a szilikátokban gazdag Gasprával majd 1993-ban az Idával. Ez a szonda készített először közeli (~5000km) képeket aszteroidákról. A nagy felbontású kamerájával és egy közeli infravörös spektrométerrel volt felszerelve az aszteroidák termikus, kémiai és szerkezeti tulajdonságainak tanulmányozására. A Galileot számos további műszeres űrszonda követte a következő három évtizedben.

Bár űrszondák közelből történő műszeres vizsgálatai jelentősen bővítették ismereteinket a meglátogatott aszteroidák fizikai és kémiai tulajdonságairól, a korai Naprendszer anyagainak kémiai

aszteroida	év	szonda
Gaspra	1991	Galileo
Ida	1993	Galileo
holdja Dactyl	1993	Galileo
Mathilde	1997	Near Shomaker
Eros	2000	Near Shomaker
Annefrank	2002	Stardust
Itokawa	2005	Hayabusa 1
Steins	2008	Rosetta
Lutetia	2010	Rosetta
Vesta	2011	Dawn
Ceres	2015-2018	Dawn

Aszteroidákat megközelítő űrszondák

összetételéről, forradalmi változást jelentett a mintavételt végző és azt a Földre visszatérítő űrszondák megjelenése. Ez lehetővé tette kis mennyiségű anyagminták korszerű műszerekkel felszerelt laboratóriumi vizsgálatait.

A Japán Űrügynökség Hayabusa űrszondája volt az első kísérlet, amely aszteroida anyagmintát szállított vissza a Földre laboratóriumi elemzésre. 2005-ben landolt az Itokawa aszteroidán, és kis mennyiségű anyag mintákat gyűjtött annak felszínéről, majd attól elválva 2010-ben visszajuttatta a Földre. Ezt követte az űrügynökség Hayabusa2 szondája, amely 2020-ban 5,4 gramm mintát szállított vissza a Földre a Ryugu aszteroidáról.

A JAXA 2014 decemberében indította el a Hayabusa2-t, hogy mintákat gyűjtsön Ryuguból. Miután 2018 júniusában megérkezett az aszteroidához, a Hayabusa2 két rovert és egy kis leszállóegységet telepített a felszínre. Aztán 2019. február 22-én a Hayabusa2 egy krátert hozott létre felszínén, mely lehetővé tette a szonda számára, hogy mintát nyerjen Ryugu felszíne alól. 2020. december 6-án a Hayabusa2 a Föld mellett ismét elhaladva, leeresztette az aszteroidamintát szállító kapszulát.

A Ryugu aszteroidáról a Földre visszajuttatott mintában a kutatók szerves molekulákat, aminosavakat, uracil nukleotidot, az RNS egyik építőelemét és B-vitamint, niacin molekulát mutattak ki a laboratóriumaikban. (Kémiai Panoráma 26.szám 2022)

A NASA Osiris-Rex űrszondája a harmadik olyan űrmisszió, amely mintát vett szenes aszteroida anyagából és azt visszajuttatta a Földre.

Pálinkás Gábor

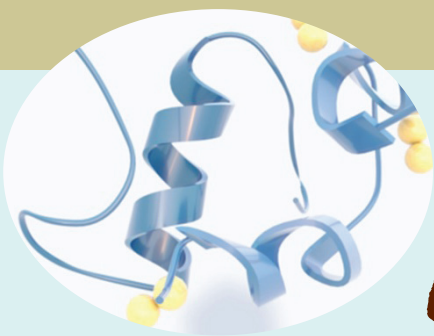


A CIKK FORRÁSAI ÉS OLVASMÁNYJEGYZÉK:

D. S. Lauretta, et al., *Meteoritics & Planetary Science*, 26 June 2024

D. P. Glavin, et al., *86th Annual Meeting of the Meteoritical Society* (2024)

Kémiai Panoráma 1., 8., 11., 14., 19., 22., 26. számai)



Bioaktív peptidek a kozmetikumokban

A peptidek számos fontos szerepet töltenek be a biológiai rendszerekben. Sok peptid hormonnként vagy neurotranszmitterként működik. Peptid a vércukorszint szabályozásáért felelős inzulin hormon is.

Az antimikrobiális peptidek természetes védelmi mechanizmust látnak el, képesek elpusztítani baktériumokat, vírusokat és gombákat. A peptidek az immunrendszer fontos részét képezik. Kis méretük és biológiai aktivitásuk lehetőségeket kínál a terápiás és diagnosztikai célokra történő felhasználásukra és az utóbbi évtizedben a kollagén és a hialuronsav mellett alkalmazást nyertek a kozmetikumokban is.

A FEHÉRJÉK ÉPÍTŐKÖVEI

A peptidek néhány aminosavból álló molekulák, amikből a fehérjék épülnek fel. Az aminosavak, a fehérjék és enzimek építőkövei. A fehérjék fontos biológiai szerepét jellemzi, hogy minden sejtben lejátszódó folyamatban részt vesznek. Számos fehérje enzimaktivitást mutat, azaz valamilyen biokémiai folyamat katalizátoraként segítik elő a sejt életben maradását. Fehérjék rendelkezhetnek stabilizáló, szerkezeti funkcióval is: ilyenek a sejt alakjának kialakítása és sejten belüli transzportfolyamatok lebonyolítása. Más fehérjék a sejt és környezete közötti információ-áramlás megvalósítása révén teszik lehetővé, hogy a sejt érzékeli tudja a külvilág ingereit, és reagálni tudjon rá. Ha sikerül megtalálni a fehérjéknek a funkciójukért felelős részét, akkor azt a rövidebb aminosav láncot – azaz peptidet – könnyebben előállíthatjuk.

Egy peptid két vagy több aminosav rövid lánc, amelyet peptidkötések kötnek össze. A dipeptidek kettő, az oligopeptidek néhány, a polipeptidek 20-50 aminosavat tartalmaznak.

A több aminosavból álló polipeptidek komplex struktúrákba szerveződve építik fel a fehérjéket. Ilyen például az emberi szervezet fehérjéinek mintegy 30 százalékát kitevő kollagén. A kollagén a test bőrének, izmainak, csontjainak, inainak és szalagjainak, valamint egyéb kötőszöveteknek elsődleges építőköve.

Számos növényi és állati eredetű fehérje is rendelkezik bioaktív peptidekkel. Növényi források a szója, zab, hüvelyesek (csicseriborsó, bab, borsó és lencse), repce, búza, lenmag és kendermag. Állati források a tojás, tej és sajt (kazein és tejsavófehérjék), marhahús és sertéshús. Tengeri források a hal, tintahal, lazac, tengeri sün, osztriga.

A peptidek többek között antioxidáns, antimikrobiális és antitrombotikus (vérárvadást gátló) hatással is rendelkeznek. Különböző gyógyszerek és kiegészítők alapját is képezik. Jelenleg számos peptidet tanulmányoznak különböző típusú rákok kezelésére. A kutatások azt mutatják, hogy például a pitvari nátrium-uretikus peptid (ANP) potenciálisan hatékony lehet a vastagbélrák kezelésében, és serkenti a kollagénképződést, valamint izomépítést.

A **pitvari nátrium-uretikus peptid (ANP)** egy hormon, amelyet a szív pitvari sejtjei termelnek. Fő szerepe a vérnyomás és a vér térfogatának szabályozása. Klinikai körülmények között

”
Nagyon fontos,
hogy ne legyen káros
mellékhatásuk se magunkra
se a környezetre”
”



a szívbetegségek diagnosztizálására és monitorozására is használják.

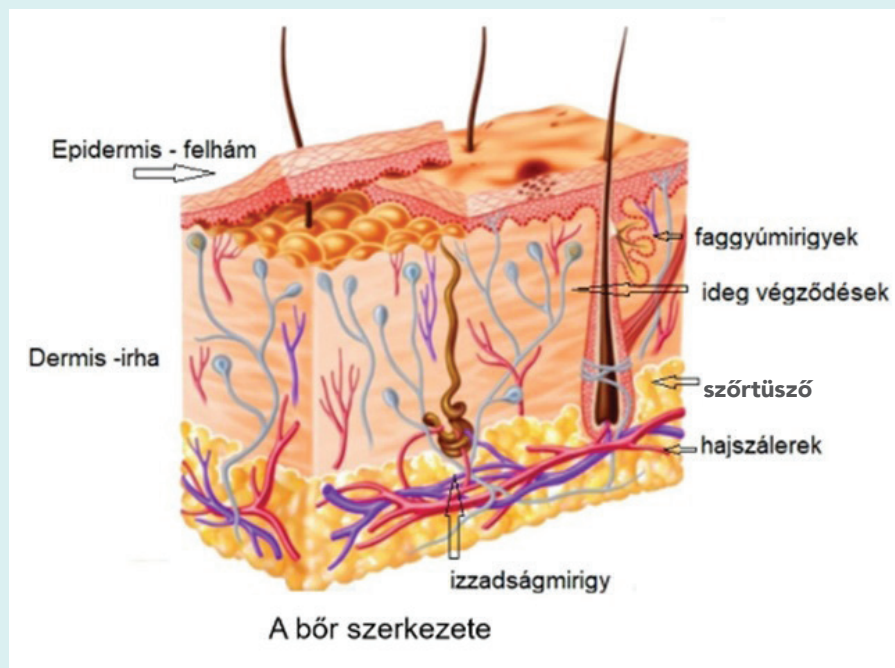
Egyes peptid-kiegészítők segíthetnek csökkenteni a gyulladást, fokozni a sebgyógyulást és a bőr öregedés látható jeleinek kialakulását vagy eltüntetését. Mivel a bioaktív peptidek könnyen szintetizálhatók, és hasonlóan működnek a sejtekben, mint az enzimek és a fehérjék, ezért egyre nagyobb az érdeklődés a peptidek, mint a természetből származó hatóanyagok felhasználása iránt különböző kozmetikai készítményekben is.

BŐRÜNK SZEREPE

A bőrünknek nagyon sok fontos feladata van azontúl is, hogy összetartja a szervezetünket és megvédi a belső egyensúlyunkat a környezet hatásaitól. Részt vesz a hőszabályozásban a szőrtüszők, hajszálerek, izzadságmirigyek segítségével. A hideg ellen védekezik a hajszálerek kitágulásával (a bőrpirosodás melegíti a bőrt), és a felületét csökkentő szőrfelállítással (növeli a légréteg vastagságát a bőr felszínén), ami hőszigetelő hatást eredményez. A magas hőmérséklet ellen az izzadságmirigyek vizes folyadékot termelnek, aminek a párolgása hőt von el a bőr felszínéről.

A bőr fontos szerepet játszik az immunrendszerünkben is, azaz a szervezet kórokozó elleni védelemben. A hámsejteket beborító hidrolipid filmréteg, a normál baktériumflóra és a bőrhám védő rétege a nem specifikus védelem része. A hám elhelyezkedő Langerhans sejtek fontos szerepet töltenek be a bőr immunrendszerében a specifikus antigének ellen. A kórokozóval (vírus, baktérium, gomba) történt találkozás után a Langerhans sejtek a hámól bejutnak az irhába és a nyirokereken keresztül a környező nyirokcsomóba. Elősegítik az antigénre specifikus T-limfociták létrehozását, amely semlegesíti az antigént. Az allergiás reakciók is megjelennek a bőrön, sokszor viszkető kiütés formájában.

A Langerhanssejtek specializált dendritikus sejtek (az immunrendszerhez



tartozó antigénprezentáló sejtek). A dendritikus sejtek azokban a szövetekben találhatóak, amelyek kapcsolatba kerülhetnek a külvilággal, vagyis a bőrben, az orr nyálkahártyájában, a tüdőben, a gyomorban és a bélben. Az antigénprezentáló sejtek az immunrendszer részei és képesek arra, hogy a szervezet számára idegen antigént feldolgozzák és kisebb darabjait prezentálják. Az így prezentált antigént a sejt immunválasz működésében központi szerepet játszó T-limfociták (a fehérvérsejt egyik alcsoportja) receptoraikkal képesek felismerni, és elindítják ellene az immunválaszt.

A bőr fontos szerepet tölt be az érzékelésben is a bőrben lévő idegszálak segítségével, gondoljunk a tapintásra, vagy a bőrt érő sérüléseknél a fájdalomra. A legfontosabb szerep azonban a külvilág káros hatásai előli védelem, mint a napfény UV sugárzása, levegőszennyeződések, oxidánsok, mutációt előidéző anyagok.

Bőrünk felső rétege az epidermisz vagy felhám, míg a középső réteget a dermisz vagy irha alkotja. Itt található meg a faggyúmirigyek, szőrtüszők, izzadságmirigyek, véretek,

idegvégződések. Az irha alatt van a hipodermisz, egy főleg zsírszövetből álló réteg, ami szintén hozzájárul a bőr hőszigetelő tulajdonságához és a mechanikai szilárdságához, elaszticitásához.

Nem szabad elfeledkeznünk a bőr alatti izmokról sem, amelyek feszsége és rugalmassága szintén hozzájárul a bőr külső szépségéhez, fiatalosságához.

Bőrünk egészsége testünk egészségéről is tanúbizonyságot ad nemcsak a vonzó külső megjelenésben fontos. Az idő előrehaladtával a bőrön jelennek meg először az öregedés tünetei. Így a bőrünk szárazabbá válik, törékenységevel veszíti a védő funkciójából, elveszíti rugalmasságát, és megjelennek az öregedésre jellemző ráncok.

A bőrünk rugalmasságát és feszségét, mechanikai szilárdságát főképpen két fehérje segíti elő a kollagén és az elasztin. Mindkét molekula sokféle szerkezetet és összetételt ölt a szervezetben való helyüktől függően. A kollagénben előforduló leggyakoribb aminosavak a prolin, a glicin és a hidroxiprolin, az elasztinban a glicin és a leucin. Ezeknek a fehérjéknek a termelése csökken a kor

előrehaladtával. A kollagén termelés csökkenése már 30 éves kortól megfigyelhető. A kollagén, mint a bőr fő alkotóeleme, a dermisz tömegének közel 70-80%-át teszi ki. A kollagén fehérjének fontos szerepe van az erek falában, ínakban, szem szaruhártyájában, fogakban. Porcok fő alkotója, megtalálható a porckorongokban is. Az elasztin segít a bőrnek visszatérni eredeti formájába, amikor kinyújtják. Ez a tulajdonság kulcsfontosságú a bőr rugalmasságának és fiatalos megjelenésének fenntartásában. Az életkor előrehaladtával azonban a bőr elasztin termelése is csökken, ami a bőr megereszkedéséhez és ráncok kialakulásához vezethet.

Az elasztin az egyik leggyakoribb fehérje a szervezetben. Egy rugalmas fehérje, amely hasonlít egy gumiszalagra - kinyúlhat és visszahúzódhat. Ez a test nyúlékonyságot igénylő szöveteinek, mint például a tüdő, a húgyhólyag, a nagy erek és néhány szalag egyik fő összetevője. Kisebb mennyiségek vannak a bőrben és a fülporban is.

MIÉRT FONTOSAK A KOZMETIKUMOK ÉS BŐRÁPOLÓ SZEREK?

A bőr a legnagyobb szervünknek tekinthető, ha a hipodermiszt az irha alatti zsírréteget is beleszámítjuk akkor testünk 16 százalékát teszi ki. A közvetlen környezeti hatásnak kitéve nagyon fontos, hogy ápoljuk – tehát nem csak a szépség és vonzóság megőrzése miatt! Mindenkinek kicsit más a bőre, zsírosabb, szárazabb így nagyon fontos, hogy a



bőrünknek megfelelő ápolószert megtaláljuk. Fiatal korban a hidratáltság megőrzése fontos, meg a napfény káros UV sugárzástól való védelem. Később a vitaminok, antioxidánsok pótlása és főleg a kollagén termelés fokozása kerül előtérbe. A bőr védőrétegének az erősítésére viaszok és hidegen préselt növényi olajok szolgálnak. A kozmetikumok elsősorban a bőr tetszetőségére készülnek, de az egészséges és fiatalos bőr önmagában is vonzó. A kozmetikumok és bőrápoló szerek használata egyre szélesebb körű. Ezért fontos, hogy ne legyen káros a környezetünkre sem. A természetes eredetű alkotórészek használatára oda kell figyelniünk.

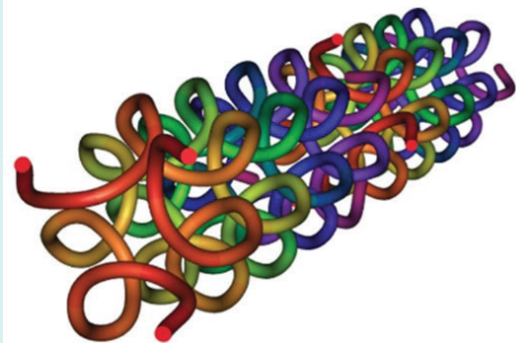
Korábban, az ókori Egyiptomban és a Görögöknél, Rómaiaknál is a kozmetikumok főként természetes anyagokból készültek. Gondoljunk az illóolajokra, főzetekre, például Kleopátra számártejből való fürdőzésére. Sajnos, a XX. században a szilikonos és szintetikus polimer alapanyagok nagyon elterjedtek. Ezek is jó hordozó és védőanyagok, de visszakerülve a környezetbe tartós szennyeződést okoznak.

A kozmetikumok nem tartalmaznak erős gyógyhatású hatóanyagokat. Az öregedés lassítására szolgáló készítményeket több évtizeden keresztül is használjuk, ezért nagyon fontos, hogy ne legyen káros mellékhatásuk se magunkra se a környezetre.

A víztartalom pótlása mellett szükséges a bőrben található fontos fehérjék pótlása is.

MELYIK FEHÉRJÉK A LEGFONTOSABBK A BŐRÜNKBEN?

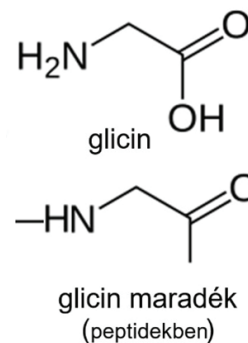
Mint említettük a kollagén és elasztin fehérjék fontos szerepet játszanak a bőr felépítésében. A kollagén fehérje a testünkben található fehérjék 25-33 % -át teszik ki. Átlagos molekulásúlyuk 300 kDa, azaz 300 ezer dalton. (A dalton egységes atomtömeg-egység, amelyet a szén-12 semleges atom tömegének 1 / 12-eként határoztak meg.)



A kollagén fehérje [(Pro-Pro-Gly)₁₀]₃ hármas helix szerkezete

Pro-Pro-Gly: ez a szekvencia két prolin (Pro) maradékból áll, amelyet egy glicin (Gly) maradék követ. Ez a tripeptid szekvencia tízszer megismétlődik, hogy egyetlen szálát képezzen. Hármas spirál: ezek közül a szálak közül három spirállá áll össze. Az aminosav maradék egy vízmolekulával kevesebb, mint az aminosav.

A kollagén 19 különböző aminosavból épül fel, beleértve a hidroxiprolint is, amely más fehérjékben nem fordul elő. Aminosav-összetételét a prolin és a glicin magas tartalma, valamint a cisztein



A hármas lánc erős rostos szerkezete miatt alkalmas az ínak kialakítására, a bőr mechanikai szilárdságának a biztosítására is. Ellenáll baktériumos fertőzéseknek, így a sebgyógyulásban is fontos szerepe van.

hiánya jellemzi. A kollagén három láncból áll, amelyek szoros spirálba vannak tekerve. Mindegyik lánc több mint 1400 aminosav hosszú. A kollagén aminosavszekvenciájának leggyakoribb motívumai a glicin-prolin-X és a glicin-X-hidroxi-prolin, ahol X a glicinen, prolinon vagy hidroxi-prolinon kívüli bármely aminosav.

A három aminosav láncot hidrogén-hidas kötések tartják össze. A glicin, a prolin és a hidroxi-prolin konfigurációja fontos mert ez adja meg a fehérje stabilitását. Például a hidroxi-prolin növeli a hőstabilitást. A sok glicin és prolin aminosav tartalom miatt a kollagén fehérje nem a szokásos α -hélix és β -lap szerkezetű. A bőrben főleg az I. típusú [Pro-Pro-Gly hármas hélix struktúrájú kollagén található, amelynek szerkezetét 2009-ben közölték le és az előző oldalon látható.

A kollagén fehérje vízben nem oldódik és a táplálékkal való felszívódása is korlátozott, ezért enzimatikusan le szokták bontani kisebb láncokra (5-6 kDa), amiket kollagén peptideknek hívunk. A kollagén peptideket kollagén hidrolízisével állítják elő, és három aminosav ismétlődő szekvenciáját tartalmazzák: prolint, glicint és hidroxi-prolint.

HOGYAN MŰKÖDNEK A PEPTIDEK SEJTSZINTEN?

Jelenleg sokféle peptid áll rendelkezésre kozmetikai összetevőként, amelyek lehetnek hatásmechanizmusuk szerint kategorizálva [2] [4]: Ezek a kis peptidek különböző biológiai aktivitást mutatnak, például antioxidáns, öregedésgátló, gyulladáscsökkentő és antimikrobiális aktivitást, így ideális összetevők kozmetikai készítményekhez. Ezeket a bioaktív peptideket négy kategóriába sorolják: 1. jel (szignál) peptidek, 2. hordozó (transzport) peptidek, 3. neurotranszmitter-gátló és 4. enzimgátló peptidek.

1. A szignálpeptidek stimulálják a mátrix fehérjetermelését (pl. kollagén és elasztin) és a sejtnövekedést, a

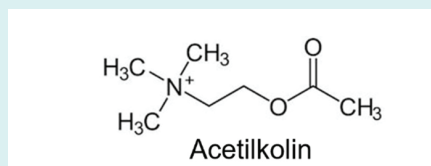
sejtmolekulás funkciók mellett (ilyenek a Palmitoil-Tetrapeptid-7, Palmitoil-Pentapeptide-4);

A palmitoil-tetrapeptid-7 egy glicin, glutamin, prolin és arginin aminosavból álló peptid és egy zsírsav, a palmitinsav kombinációja.

2. A transzport peptidek elősegítik fontos alapanyagok vagy nyomelemek transzportját a sejten belül, pl. réz és magnézium (ilyenek a Tripeptid-1, GHK-Cu);

3. A neurotranszmittereket gátló peptidek gátolhatják az arc ráncait, elősegítve az acetilkolin felszabadulását a bőrben;

Az acetilkolin egy neurotranszmitter. Mind a perifériás, és központi idegrendszerben ingerületátvivő anyagként működik.



4. Az enzimgátló peptidek csökkenthetik a bőröregedésben részt vevő enzimek aktivitását (ilyenek pl. a szójabab peptidek, amelyek gátolják a szerin proteázokat, a selyem peptidek, amelyek gátolják a tirozinázt).

A tirozináz a melanintermelés sebesség meghatározó enzime. A proteázok a fehérjékben található peptidkötések hidrolízise révén bontják le a fehérjéket kisebb peptidekre, majd aminosavakra.

A táblázatban feltüntettünk néhány, kozmetikai készítményekben alkalmazott peptidet és hatásait./18. oldal/

A PEPTIDEK FIZIKAI-KÉMIAI TULAJDONSÁGAI

A peptidek rövidebb aminosav szekvenciából épülnek fel, mint a fehérjék. Többnyire vízben jól oldódnak, és ikerionosak, azaz pozitív és negatív töltésű funkció csoportokkal is rendelkeznek. Molekulásúlyuk jóval 500 Da felett van. A viszonylag nagy és poláris molekulák, amelyek nem tudnak áthatolni a sejt membrán apoláris kettős rétegén, vagy a

bőr vízzáró rétegén. Ezért a peptidek használata a bőrápolásban amellet, hogy drágák, nem egyszerű.

A bőrgyógyászatilag aktív peptidekkel kapcsolatos elsődleges kihívás a hatás helyére való eljuttatásukban rejlik. Más gyógyszerekkel ellentétben a peptidek nem adhatók be orálisan, mivel felszívódás során elbomlanak, és vizes oldatokban nem sokáig stabilak. A legtöbb peptid gyógyszert ezért intravénásan adják be.

HOGYAN JUTTATHATUNK PEPTIDEKET A BŐRBE?

A kihívások ellenére vannak ígéretes módszerek a peptidek bőrsejtekbe juttatására. Az egyik ilyen módszer a kémiai származékképzés, amelynek során lipidekben oldódó hosszú

szénhidrogénláncú zsírsavakkal, például palmitinsavval, amid kötéssel alakítanak ki. Bár ez a folyamat növeli a molekula méretét, egyúttal zsírolékonnyá is teszi azt, lehetővé téve, hogy behatoljon az epidermisz vízálló rétegébe. A palmitoil-dipeptiddel és a palmitoil-karnozinnal (palmitoil- β -Ala-His) végzett vizsgálatok kimutatták, hogy a kezdeti radioaktivitás kevesebb, mint 4-10%-a halmozódott fel az irha (dermis) alatt 6 órán belül, ami azt jelzi, hogy nincs jelentős behatolás a bőrön keresztül és nem megy át a vérbe vagy nyirokfolyadékba [2]biologically active peptides (short sequences of amino acids. A kozmetikában a szisztémás aktivitás - az egész testet vagy több szervet érintő aktivitás - nem kívánatos, de szeretnénk eljuttatni a peptideket az epidermiszben vagy a dermiszben lévő bőrsejtekhez. Más palmitinsav-peptid származékok, mint például a Matrixyl 3000, és a palmitoil tetrapeptid-7 peptid hatékonysága szintén klinikailag igazolt [3].

A Matrixyl 3000 márkaneven ismert, két peptidből álló hatóanyagkomplex egyik eleme a palmitoil tetrapeptid-7, amely a palmitinsavhoz kapcsolódó négy aminosavból álló peptid, (a másik peptid pedig a palmitoil oligopeptid).

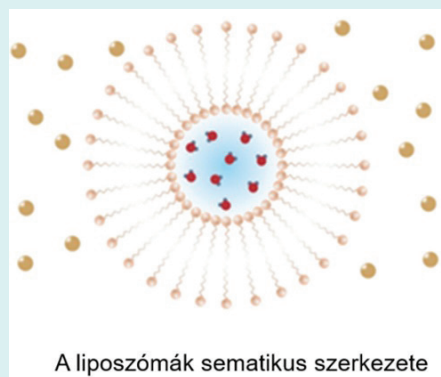
A másik megközelítés, hogy a peptidet

származékképzés nélkül használják fel, de speciális formulázási módszereket dolgoznak ki és így juttatják mélyebbre az epidermiszbe. Számos módszert írtak le lipid nanorészecskék, liposzómák, polimer nanorészecskék, micellák, hidrogélek, funkcionizált felületek, valamint DNS- és RNS-alapú szállítórendszerek felhasználásáról is [4].

A liposzómák kis gömb alakú vezikulák, amelyek koleszterinből állnak és nem toxikus amfifil foszfolipidekből és befolyásolják a membrán merevségét. Az amfifil molekula hidrofíl (vízkedvelő) és hidrofób (víztaszító) részt egyaránt tartalmaz.

A liposzóma vizes magja és lipid kettős rétege lehetővé teszi a hidrofób és hidrofíl hatóanyagok és gyógyszerek bevitelét a sejtekbe. A liposzómák biológiailag kompatibilis és biológiailag lebomló nanohordozók.

Az alábbi ábra mutatja a liposzómák szerkezetét. A sejtmembránhoz hasonlóan a foszfolipid molekulák kettős réteget alkotnak. A poláris csoportok a kettős réteg mindkét felületén megtalálhatók és megkötik a vízdékony molekulákat. Mind kívül, mind belül vizet tartalmaznak.



A liposzómák sematikus szerkezete

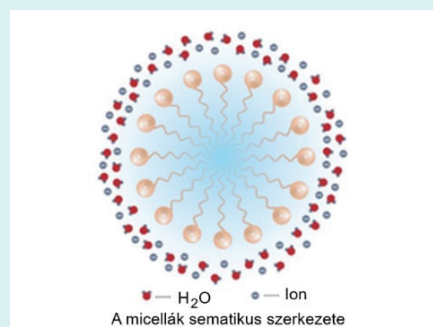
A micellák gömb alakú nanohordozók, amelyek felületaktív anyagokból állnak, amelyek egyrétegű lipid vezikulákat alkotnak és sokkal kisebb méretűek, mint a liposzómák. A micellák mérete 50 nm-nél kisebb, oldataik átlátszóak, míg a liposzómák mérete elérheti az 1 µm, amit szemünk tejszerű nem átlátszó folyadéknak lát.

KOZMETIKUMOKBAN ALKALMAZOTT RÁNCTALANÍTÓ ÉS FESZESÍTŐ PEPTIDEK ÉS PEPTIDSZÁRMAZÉKOK

PEPTID	ALTERNATÍV NÉV, TÍPUS	HATÁSMECHANIZMUS
Réz komplex tripeptid	Cu-tripeptid	Kollagén szintézis elősegítése, gyulladásgátlás, antioxidáns
Biopetide-CL	Pal-GHK szignál	Kollagén és glukóz-aminoglikán szintézis serkentése
Acetil tetrapeptid-11	AcTP2 szignál	Elősegíti a keratinsejtek képződését
Acetil hexapeptid-8	Argireline (botox hatású)	Gátolja a SNARE komplex kialakulását és a katekolaminok kibocsájtását
Pentapeptide-18	Leuphasyl (botox hatású)	A természetes enkefalinokat utánozva, a katekolaminok kibocsájtását csökkenti
Palmitoil pentapeptid-4	Pal-KTTKS szignál	Serkenti a kollagén, az elasztin és a glukozaminoglikánok szintézisét
Interferon alpha	IFN-α Szignál	Növeli a dendritik, CD1a és HLA-DR pozitív sejtek koncentrációját
Szója peptidek	Glicin szójaprotein Preregen Enzimgátló	Gátolja a protein lebontó enzimeket
Selyem hernyó protein	Sericin Antioxidáns enzimgátló	Rézkomplex képző, ami által gátolja a lipidek peroxidációját és a tirozinázt
Aquaporin	AQP szignál	Serkenti az epidermisz proliferációját, vastagítja a felső hámréteget

Az alábbi ábrán látható a micellák sematikus szerkezete.

A zsírdékony alkil láncok belül helyezkednek el, míg a poláris csoportok a gömb alakú micella felszínén találhatók. A hidrofíl peptidek a micellák hidrofíl



A micellák sematikus szerkezete

külsőjéhez tapadnak. Vannak érme alakú micellák is. Az érme belső részén lipid kettős réteg alakul ki, amelyek felszíne poláris. Az érme peremén általában kis molekulájú amfifil vegyületek vannak, mint például a taurokolsav (egy epesav). Az érme alakú részecske nagyságát a foszfolipid és taurokolsav aránya határozza meg.

Vízoldható aktív molekulák szállítására használhatunk hidrogélt is. A hidrogélek olyan természetes hálózatok (pl. hialuronsav, alginát) vagy szintetikus polimerek (pl. etil-akrilát-metakrilsavval vagy N-izopropil-akrilammiddal térhálósított polimerek), amelyek képesek magas víztartalmat (70-99%)

megtartani háromdimenziós konfigurációban. A legmodernebb technológia az mRNA technológia, amely nagyobb molekulatömegű peptideket, fehérjéket és mRNA nuklein savakat juttatnak a sejtekbe. Karikó Katalinnak Nobel-díjjal ismerték el e technológia alkalmazását a Covid-19 elleni oltóanyagok fejlesztésére [5,6].

Az ábra a felületaktív anyagok különböző asszociációs formáit mutatja be, amelyek alkalmasak lehetnek különböző poláris hatóanyagok, mint a peptidok bőrbe, vagy bőrsejtekbe való jutására.

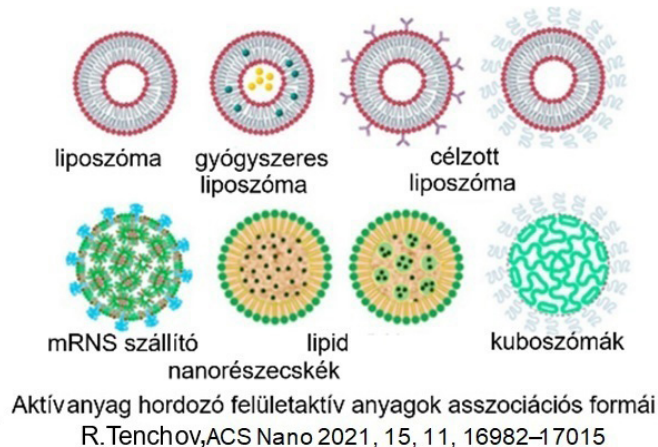
HOGYAN GÁTOLHATJÁK A PEPTIDEK A BŐR ÖREGEDÉSI FOLYAMATAIT?

Összefoglalva, a megfelelő technológiák alkalmazásával el lehet érni, hogy nagy poláris aktív molekulák is bejussanak a bőr mélyebb rétegeibe és a bőrsejtekbe. A bőr öregedésének a tünetei, a bőr szárazsága, a védő funkció csökkenése, a rugalmasság elvesztése és a ráncok kialakulása. Az új bőrsejtek képződése lelassul, és a kollagén termelés már 30 éves kortól csökkenni kezd. Ezért ezeket

kell megakadályoznunk a bőrpoló készítményekkel.

A peptidok elősegítik a hidratálást és a kollagéntermelést, amelyek a bőr feszességéért és rugalmasságáért felelősek. A peptidok befolyásolhatják a bőr védő funkcióját, serkenthetik a sejt megújulást, ami simább és ragyogóbb bőrt eredményez. Vannak gyulladásgátló peptidok is, amelyek segítenek csökkenteni a bőrpírt és a bőr érzékenységet.

Valkó Klára



A CIKK FORRÁSAI ÉS OLVASMÁNYJEGYZÉK:

- [1] R. Berisio, et al., *Protein Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 262 (2002)
- [2] K. Lintner and O. Peschard, *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 207 (2000)
- [3] A. Cesaro, S et al., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 196, pp. 1 (2023)
- [4] M. S. Ferreira, et al., *Cosmetics*, vol. 7, no. 4, pp. 1(2020)
- [5] K. Karikó, et al., *J. Biol. Chem.*, vol. 279, no. 13, pp. 1254 (2004)
- [6] R. Tenchov, et al., *ACS Nano*, vol. 15, no. 11, pp. 16982 (2021)

A PEPTIDEK

A peptidok aminosavak rövid láncai, amelyek a fehérjék építőkövei. Döntő szerepet játszanak a különböző biológiai folyamatokban. A peptidok két vagy több aminosavból állnak, amelyeket peptidkötések kötnek össze. A peptidok hormonként, enzimeként és jelzőmolekulaként működhetnek a szervezetben. Olyan folyamatokban vesznek részt, mint a sejtjelzés, az immunválaszok és az anyagcsere- aktivitás szabályozása.

Az antimikrobiális peptidok funkciói gerincesekben -

Az AMP-k többfunkciós peptidok, amelyek többek között immunválaszokban, sebgyógyulásban, angiogenezisben, toxinsemlegesítésben, a vas anyagcseréjében, reprodukcióban vesznek részt. Az AMP-k azonban hozzájárulhatnak a túlzott gyulladáshoz és a tumorogenezishez is.

A peptidok a növényekben, jelzőmolekulaként működnek, amelyek szabályozzák a különböző fiziológiai folyamatokat. Részt vesznek a növények növekedésének és fejlődésének szabályozásában. A peptidok szerepet játszanak a növények szaporodásában, a beporzásban, a megtermékenyítésben és a magfejlődésben. Olyan folyamatokat befolyásolnak, mint a sejtosztódás, a differenciálódás és a szervképződés. Segítenek reagálni a környezeti stresszre,

például az aszályra, a sóterhelésre és a kórokozók támadásaira. Megkönnyítik a növényi sejtek közötti kommunikációt, biztosítva a belső és külső jelekre adott összehangolt válaszokat.

A peptidok széles körben alkalmazhatók az orvostudományban változatos biológiai aktivitásuk miatt.

Antimikrobiális peptidok: Ezek a peptidok megölhetik a baktériumokat, gombákat és vírusokat, így potenciális jelöltek lehetnek új antibiotikumoknak.

Rákkezelés: Bizonyos peptidok megelőzhatják és megölhetik a rákos sejteket, vagy gátolhatják növekedésüket.

Hormonszabályozás: A peptidok, mint az inzulin, kulcsfontosságúak a cukorbetegség vércukorszintjének szabályozásában.

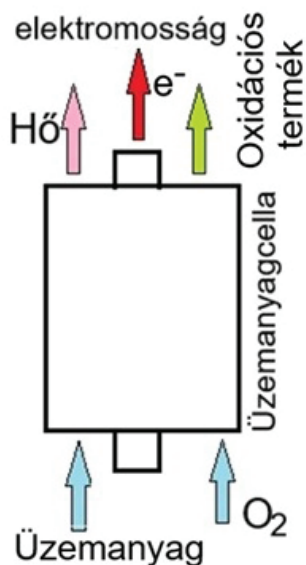
Sebgyógyulás: A peptidok elősegíthetik a szövetek helyreállítását és felgyorsíthatják a sebgyógyulást.

Gyulladáscsökkentés: Egyes peptidok gyulladásgátló tulajdonságokkal rendelkeznek, a bőrpolásban a peptidokat a kollagén és elasztin termelés serkentésére, a bőr határ funkciójának javítására, a ráncok csökkentésére és a gyulladás enyhítésére használják.

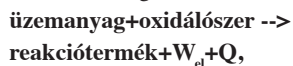
Copilot AI

A jelen és a jövő energiatárhelye

Az üzemanyagcellák olyan eszközök, amelyek egy üzemanyag (hidrogén, földgáz) és egy oxidálószer (a levegő oxigénje) kémiai energiáját alakítják át elektromos árammá.



Az üzemanyagcellák hasonlóan működnek, mint a galvánelemek és az akkumulátorok, villamos energiát és hőt termelnek:

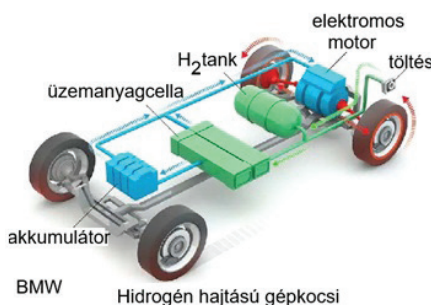


ahol W_{el} a rendszer által végzett elektromos munka, Q pedig a környezetbe állandó nyomáson és hőmérsékleten a rendszerbe átadott hőmennyiség.

Az üzemanyagcellákban a galvánelemekhez hasonlóan redoxreakciók termelik a villamos energiát – az anódon mindig oxidáció, a katódon mindig redukció játszódik le.

AZ ÜZEMANYAGCELLÁK ALKALMAZÁSAI

Az üzemanyagcelláknak számos felhasználási módja van - jelenleg az összes nagy autógyártó dolgozik az üzemanyagcellás



autók kereskedelmi forgalomba hozatalán. Az üzemanyagcellák buszokat, hajókat, vonatokat, repülőgépeket, robogókat, targoncákat, sőt már kerékpárokat is hajtanak. Vannak üzemanyagcellás automaták, porszívók és autópálya táblák és miniatűr üzemanyagcellák mobiltelefonokhoz. Üzemanyagcellás laptopok és más hordozható elektronikus eszközök is úton vannak a piacra. Számos kórház, hitelkártya-központ és bank üzemanyagcellákat használ, áram biztosítására létesítményeik számára. A szennyvíztisztító telepek is használnak üzemanyagcellákat az általuk termelt metángaáz villamos energiává történő átalakítására. A távközlési vállalatok üzemanyagcellákat telepítenek mobiltelefon-, és rádiótornyok áramellátásának biztosítására.

AZ ÜZEMANYAGCELLÁK TERMODINAMIKÁJA

A rendszer által végzett elektromos munka maximális mennyiségét a moláris Gibbs szabadenergia (G) változása adja meg,

$$\Delta G < 0;$$

$$W_{el} = \Delta G = G_{\text{termékek}} - G_{\text{reaktánsok}}$$

Az üzemanyagcellában az üzemanyag és az oxidálószer közötti elektrokémiai reakció során lejátszódó entrópiaváltozás miatt az elektromosság mellett hő $Q = T\Delta S$

is keletkezik. Emiatt a cella által termelt maximális szabadenergiaváltozás kisebb lesz a termékek és a reaktánsok képződési entalpiaváltozásánál. A különbség, az üzemanyagcellában termelődő hőként fog megjelenni.

Állandó nyomáson és hőmérsékleten

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta S = S_{\text{termékek}} - S_{\text{reaktánsok}}$
moláris entrópiaváltozás
 $\Delta H = H_{\text{termékek}} - H_{\text{reaktánsok}}$
moláris entalpiaváltozás

(Kémiai Panoráma 23.szám, 9.old.)

aAz elektromos munka W_{el} és az U_{cel} (V) cellafeszültség közötti összefüggés a Faraday törvény szerint:

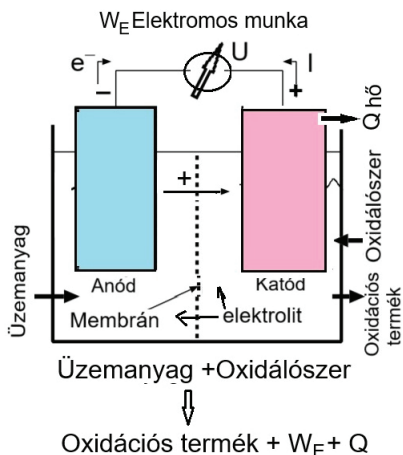
$$W_{el} = nFU_{cel}$$

ahol n a redoxreakciók során felszabaduló elektronok száma, és F a Faraday állandó (96,400 Coulomb/mol). A cellafeszültség és a moláris Gibbs szabadenergiaváltozás közötti összefüggés az alábbi módon alakul:

$$U_{cel} = -\Delta G/nF$$

Ez az elektrokémiai cella maximális lehetséges kapocsfeszültsége veszteségek nélkül. Ez függ a reagensek és termékek hőmérsékletétől, nyomásától. Értékeit általában standard állapotban állandó nyomáson és hőmérsékleten (p=1bar, T=25°C) adják meg. A cella valódi kapocsfeszültsége

”
Az összes nagy autógyártó dolgozik az üzemanyagcellás autók kereskedelmi forgalomba hozatalán.
”



azonban több működési jellemző miatt ennél kisebb. Ezek a működési jellemzők, a cella belső ellenállása és az elektrolit ionkoncentrációja is, csökkenthetik a kinyerhető kapcsolófeszültséget. A maximális kapcsolófeszültség és a veszteségek figyelembevételével kapott kapcsolófeszültség (U_z) hányadosa a Faraday-hatásfok. Az egyes üzemanyagcellák hatásfokai különböznek de általában 55 és 70% között esnek.

Az üzemanyagcelláknak nagyobb az energiavesztésük mint az akkumulátoroknak. Az akkumulátorok a tárolt kémiai energia 80–90%-át használják fel. Az üzemanyagcellák hatásfoka azonban jelentősen nagyobb, mint a belsőégésű motoré és a feltöltésük is sokkal gyorsabb, mint az akkumulátoroké.

Bár az üzemanyagcellákat néhány watt teljesítményt igénylő különféle hordozható eszközök energiaforrásaként is használják, de elsősorban haszongép járművekben (50 és 100 kilowatt teljesítmény) és nagyméretű, helyhez kötött alkalmazásokban, például épületek táplálásához nyertek alkalmazást. Ezek teljesítménye 100 kW-tól több megawattig (MW) terjedhet. Napjainkban az autókban a lítium-ion akkumulátorok nyertek alkalmazást, míg az üzemanyagcellákat a haszongépjárművekben, például buszokban, vonatokban, teherautókban és repülőgépekben használják.

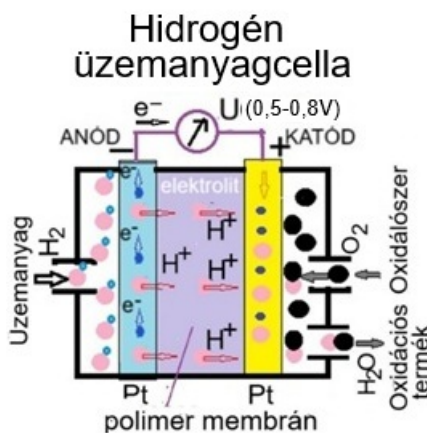
AZ ÜZEMANYAGCELLA MŰKÖDÉSE

Az üzemanyagcellák két elektródáját, egy negatív anódot és egy pozitív katódot folyadék vagy szilárd porózus elektrolit választja

el. Az anódba üzemanyagot, a katódba pedig oxidálószerrel táplálnak. A cellához üzemanyagként hidrogént, vagy szénhidrogén üzemanyagokat, például metanolt, etanolt, földgázt, cseppfolyósított földgázt használnak. A cellákban a szükséges kémiai reakciók elősegítésére különböző típusú katalizátorokat is használnak.

Az üzemanyag katalizátor hatására oxidálódik az anódon. A katalizátor az üzemanyag molekuláit elektronokra és anionokra bontja, a felszabaduló elektronok pedig a külső áramkörön keresztül jutnak a katódhoz. Az oxidálószer a külső áramkörön keresztül érkező elektronok redukálják a katódon. A képződő reakciótermék végül távozik a cellából. Az üzemanyagcella az akkumulátortól abban is különbözik, hogy az üzemanyag és az oxidálószer is a cellán kívül tárolt és mind az oxidálószer mind az üzemanyag csak terheléskor, az áramfogyasztáskor jut a cellába.

Különböző üzemanyagok és elektrolitok alkalmazásával és a különböző alkalmazási igények kielégítésére speciális típusú cellákat fejlesztettek ki. Az elektroliton áthaladó üzemanyag és töltött részecskék eltérők lehetnek, de működési elvük ugyanaz.



A JELEN A VÍZGŐZÉ

Jelenleg a hidrogén-üzemanyag több, mint 95 százalékát vízgőzös reformálással: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{H}_2 + \text{CO}$, vagy száraz reformálással: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ állítják elő fosszilis tüzelőanyagokból, földgázból, biogázból és szénből.

Az üzemanyagcellák áramkollektorai réz, vagy alumínium, az elektródáit bevonó katalizátor általában platinafém. A legelterjedtebben használt típus a hidrogén üzemanyagcella. Az üzemanyagcellák különböző típusai közül néhány a következő:

HIDROGÉN ÜZEMANYAGCELLA

Üzemanyaguk a hidrogén, az oxidálószer a levegő oxigénje. A különböző típusaik elektrolitként protoncserélő polimer membránt (PEM), alkálilhidroxidot (AH) (főként KOH oldatot), vagy foszforsavat (PA) használnak. Az üzemanyagcellában a katalizátor a hidrogénatomokat protonokra és elektronokra bontja, amelyek különböző úton kerülnek a katódhoz. A protonok a PEM és PA típusú elektroliton keresztül vándorolnak a katódra, ahol újra egyesülnek az oxigénnel és az elektronokkal, vizet és hőt termelve. Az alkálilhidroxid elektrolitok esetén a katódon képződő hidroxid ionok vándorolnak az anód felé. Az elektronok egy külső áramkörön keresztül jutnak a katódra, elektromos energiát eredményezve.

Az anódon lejátszódó oxidációs reakció:
 $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

a katódon a redukció:
 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

a teljes redoxreakció:
 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \Delta E_{\text{elek}} + Q$

Maximális cellafeszültségük standard állapotban 1,23 Volt

25°C, 1bar	H ₂ O(l)	H ₂	O ₂	
H ₀ kJ/mol	-285.8	0.0	0.0	ΔH ₀ -285.8
S ₀ J/mol/K	69.5	130.6	205.1	ΔS ₀ -163.7
G ₀ kJ/mol	-306.6	-38.9	-61.1	ΔG ₀ -237.1
E ₀ V	1.23			

Standard körülmények között a hidrogén égetésekor 285,8 kJ/mol energia szabadul fel, de a reakció Gibbs-szabadenergiája – és így az üzemanyagcella által termelt maximális elektromos energia – mindössze 237,1 kJ/mol.

T °C	T K	ΔH kJ/mol	ΔS J/mol/K	ΔG kJ/mol	E V
100	373	-242.6	-46.6	-225.2	2.3
300	573	-244.5	-50.7	-215.4	2.2
500	773	-246.2	-53.3	-205	2.1
700	973	-247.6	-54.9	-194.2	2.0
900	1173	-248.8	-56.1	-183.1	1.9

A cella feszültségének függése a hőmérséklettől

A különbség, 48,7 kJ/mol, az üzemanyagcellában termelődő hőként jelenik meg. Természetesen a Gibbs-szabadenergia hőmérsékletfüggése miatt a cella feszültsége is a hőmérséklet függvénye lesz.

A veszteségek miatt egy tipikus hidrogén üzemanyagcella cellánként 0,5 és 0,8 volt közötti feszültséget termel. A nagyobb feszültségek elérése érdekében több cellát csatlakoztatnak sorozatban.

PROTONCSERÉLŐ-MEMBRÁNOS (PEM) ÜZEMANYAGCELLA

A protoncserélő-membrán vagy polimer-elektrolit membrán (PEM) egy féligáteresztő membrán, amely elektromos szigetelő, de átengedi a protonokat és gátolja a reaktánsok, és a reakciótermékek, az oxigén és hidrogén átáramlását. Az egyik leggyakrabban használt anyag a Nafion, egy szulfonált tetrafluor-etilén alapú fluorpolimer-kopolimer. Ezek a cellák alacsony hőmérsékleten működnek (kb. 80°C). Platinát használnak a redoxreakció katalizálására. Gyakran használják őket szállítási alkalmazásokban, például autókban és buszokban, gyors indítási idejük és nagy teljesítménysűrűségük miatt.

FOSZFORSAV (PA) ÜZEMANYAGCELLA

Az elektrolitjuk protonvezető porózus mátrixba (pld. szilícium-karbid) vagy polimer membránokba ágyazott foszforsav. Magasabb hőmérsékleten (150-200 °C) működnek mint a hidrogén üzemanyagcellák.

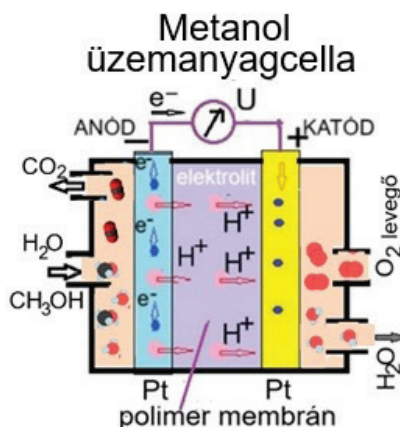
Platinát használnak a hidrogén oxidációjának és az oxigén redukciójának katalizálására is. Ezeket jellemzően 400 kW vagy annál nagyobb teljesítményű modulokban, főként állandó telepítésű áramforrásokban használják, szállodákban, kórházakban, élelmiszerboltokban és irodaépületekben, ahol a hulladék hő is felhasználható.

ALKÁLI (A) ÜZEMANYAGCELLA

Az alkáli üzemanyagcella az üzemanyagcellák legrégebbi képviselője. Az elektrolit 30-45%-os változtatható koncentrációjú kálium (KOH). A hidroxid ionok a katódon képződnek és az elektroliton keresztül

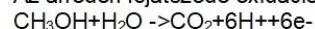
vándorolnak (hidroxid) az anódhoz, ahol a hidrogénnel lépnek kémiai reakcióba. Az alkáli üzemanyagcellák hidroxid vezető elektrolittal, 70 °C és 120 °C között működnek. Különbség a PEM tüzelőanyagcellához képest, hogy az elektrolitban OH⁻ ionok áramlanak, és ellentétes irányban, a katódtól az anód felé. Az anódon általában nikkelt használnak katalizátorként a hidrogén oxidációjához, a katódon nikkelt vagy ezüstöt az oxigén redukciójának katalizálására. Ezek a cellák alacsony hőmérsékleten működnek, és főként űrkutatási alkalmazásokban használják őket, újabban felhasználást nyertek hordozható eszközökben is.

KÖZVETLEN METANOLOS (DM) ÜZEMANYAGCELLA

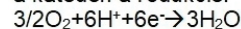


A közvetlenül metanolt felhasználó üzemanyagcella elektrolitként protonvezető polimer membránt használ. Az elektródái platina fémek. A cellát a hordozható elektronikus eszközök, például laptopok és akkumulátortöltők áramellátásához használják. A metanol könnyebben tárolható és szállítható, mint a hidrogén és nagyobb energiasűrűségű, ami alkalmassá teszi a hordozható eszközök energiaforrásaként. A DM-cellák platina-ruténium (Pt-Ru) katalizátort használnak a metanol közvetlen oxidálására, és platinát az oxigén redukciójának katalizálására. A metanolos cellákat hordozható elektronikus eszközök, például laptopok, mobiltelefonok és akkumulátortöltők áramellátásához használják mivel a metanolt könnyebb tárolni és szállítani, mint a hidrogént.

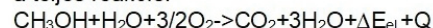
Az anódon lejátszódó oxidáció:



a katódon a redukció:



a teljes reakció:



$$U_{\text{cel}} = 1,21\text{V}$$

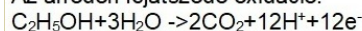
$$Q = 24\text{kJ/mol}$$

A reakciók viszonylag alacsony, 70–90 °C-os cellahőmérsékleten játszódnak le.

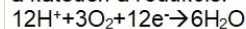
KÖZVETLEN ETANOLOS ÜZEMANYAGCELLA

Folytak kísérletek üzemanyagként etanolt felhasználó üzemanyagcellák fejlesztésére is. Az etanol kevésbé mérgező, mint a metanol. Megújuló erőforrásokból, például cukornádból, búzából és kukoricából állítható elő, így fenntarthatóbb előállítás. Jelenleg az üzemanyagként etanolt használó cellák problémája a katalizátor hatékonysága és költsége.

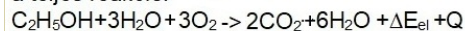
Az anódon lejátszódó oxidáció:



a katódon a redukció:



a teljes reakció:



$$U_{\text{cel}} = 1,14\text{V}$$

$$Q = 42\text{kJ/mol}$$

	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol	U Volt
metanol	-726	-702	1.21
etanol	-1367	1325	1.14

A metanolt felhasználó üzemanyagcellán 24kJ/mol, az etanoloson 42kJ/mol hő szabadul fel.

MAGAS HŐMÉRSÉKLETEN (500-1000°C) MŰKÖDŐ ÜZEMANYAGCELLÁK

Az alkáli, foszforsavas és PEM üzemanyagcellákkal ellentétben, a nagy hőmérsékleten működő cellákban a különféle üzemanyagokat, hidrogén, metán, széndioxid és a víz keverékeit tartalmazó földgázt és a biogázt, nem kell előzetesen reformálni, hidrogénné alakítani. Nagy hőmérsékleten az ezekben az üzemanyagokban lévő metán és más könnyű szénhidrogének magában az üzemanyagcellában alakulnak át hidrogénné.



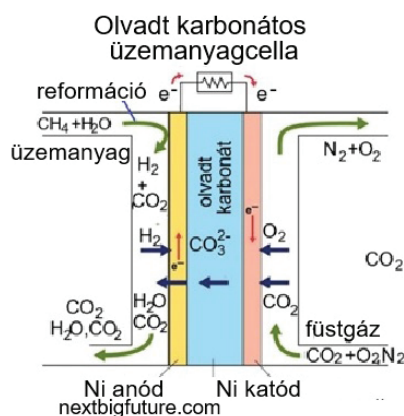
REAKCIÓK

A földgázban levő víz magas hőmérsékleten gőzzé alakul és a metánnal reakcióba lépve hidrogén és szénmonoxid keletkezik (vízgőzös reformálás). A szénmonoxid vízgőzzel reakcióba lépve hidrogén és széndioxid képződik (víz-gáz eltolódási reakció).



A magas hőmérsékletű működés szükségtelemé teszi az értékes nemesfém katalizátort is, csökkentve ezáltal a költségeket. Nem-nemesfémek - például nikkel - használhatók katalizátorként mind az anódon és a katódon is. Ezek az üzemanyagcellák 60% -ot meghaladó hatékonysággal alakítják át az üzemanyagot villamos energiává. A hulladék hő összegyűjtése és felhasználása esetén az általános üzemanyag-hatékonyság meghaladhatja a 85%-ot is. A nagy teljesítményű cellák elsősorban helyhez kötött ipari alkalmazást nyertek.

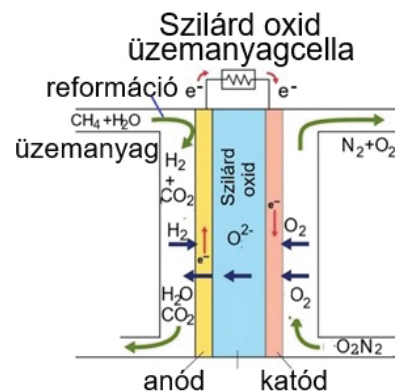
Teljesítményük a több száz kW-ot is elérheti. A nagy hőmérsékleten működő kerámia elektrolitokat használó üzemanyagcelláknak két típusa terjedt el. A 600-700°C-on működő **olvadt karbonátos üzemanyagcellákban (MC)** lévő elektrolit olvadt karbonátos sókeverék, amely általában lítium-karbonátból (Li_2CO_3) és kálium-karbonátból (K_2CO_3) vagy nátrium-karbonátból (Na_2CO_3) áll. Ezt a keveréket porózus kerámiamátrixban szuszpendálják, amely gyakran lítium-aluminátból (LiAlO_2) készül. Különbösg a hidrogén üzemanyag-cellákhoz képest az, hogy az ionáramlás az elektrolitban ellentétes, a katódtól az anód felé irányul. Az elektrolit karbonátionokat (CO_3^{2-}) vezet a katódtól az anódig, ahol hidrogénnel reagálva vizet, szén-dioxidot és elektronokat termelnek. Az anód általában porózus nikkelötvözetekből készül, katal-izálva az üzemanyag (általában hidrogén vagy szénhidrogén) oxidációját. A katód nikkel-oxidból készül és az oxigén és a szén-dioxid redukcióját elősegítve katalizálja a karbonátionok képződését. A cella teljesítmény az 500 kW-ot is elérheti.



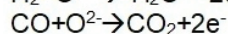
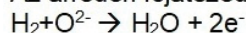
Az anódon lejátszódó oxidáció:
 $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
a katódon a redukció:
 $\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
a teljes reakció:
 $\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \Delta E_{\text{el}} + Q$
 $U_{\text{cell}} \sim 1\text{V}$

A másik magas hőmérsékletű cella a **szilárd oxid üzemanyagcella (SO)**, amely kemény nem porózus kerámia-vegyületet használ elektroltként. A cella elektrolitja ittrium-oxiddal (Y_2O_3) stabilizált cirkónium-oxid. Ez csak magas

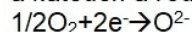
hőmérsékleten válik ionvezetővé, ezért a cella üzemi hőmérséklete 1000°C körüli. Anódja gyakran nikkel-ittrium-stabilizált cirkónium kompozit, amely megkönnyíti az üzemanyagok oxidációját. Az anódnak nagy elektrokatalitikus aktivitással kell rendelkeznie az üzemanyag oxidációjához, és elegendő katalitikus aktivitással a szénhidrogének reformálásához is. Különbösg a hidrogén üzemanyagcellákhoz képest ebben az esetben is az, hogy az ionáramlás az elektrolitban ellentétes, a katódtól az anód felé irányul. A katódon az oxigén redukciója által keletkező oxigén ionok áramlanak az



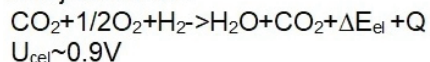
Az anódon lejátszódó oxidáció:



a katódon a redukció:



a teljes reakció:



elektroliton az anód felé. Az elektródáknak elegendő porozitással kell rendelkeznie ahhoz, hogy megkönnyítsék az oxigéngáz áramlását. A cellák teljesítménye néhány kW-tól több száz kW-ig terjed.

AZ ÜZEMANYAGCELLÁK ELŐNYEI ÉS HÁTRÁNYAI

Előnyük, az akkumulátorokkal szemben, hogy gyors a töltésük és hőt is vizet is termelnek. Az alacsony hőmérsékleten működő üzemanyagcellák hátránya, hogy költséges platina katalizátorokat használnak. A hidrogéngázt üzemanyagként használó üzemanyagcelláknak problémája a hidrogéngáz nagy nyomáson történő biztonságos tárolása.

AZ ÜZEMANYAGCELLÁK JÖVŐJE

Az üzemanyagcellák jelentős szerepet fognak játszani az energiatermelésben a következő évtizedben, köszönhetően a tiszta és hatékony energiatermelésben rejlő

AZ AKKUMULÁTORCELLÁK ÉS AZ ÜZEMANYAGCELLÁK MŰKÖDÉSÉNEK HASONLÓSÁGÁT ILLUSZTRÁLJA EGY TÍPIKUS LI-ION AKKUMULÁTORCELLA MŰKÖDÉSE

Az oxidáció az anódon történik. Az anódon a grafit interkalációs vegyület LiC_6 , grafitot (C_6) és lítiumionokat képez:



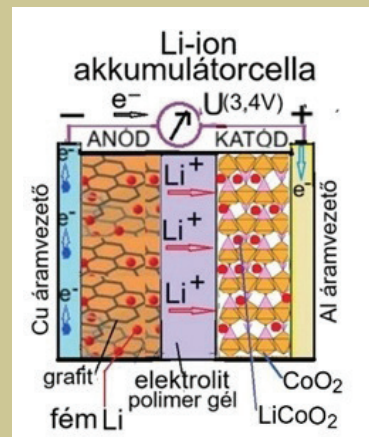
A redukció a katódon történik. A katódon a kobalt-oxid lítiumionokkal egyesülve lítium-kobalt-oxidot (LiCoO_2) képez:



a teljes reakció (balról jobbra = kisütés, jobbról balra = töltés):

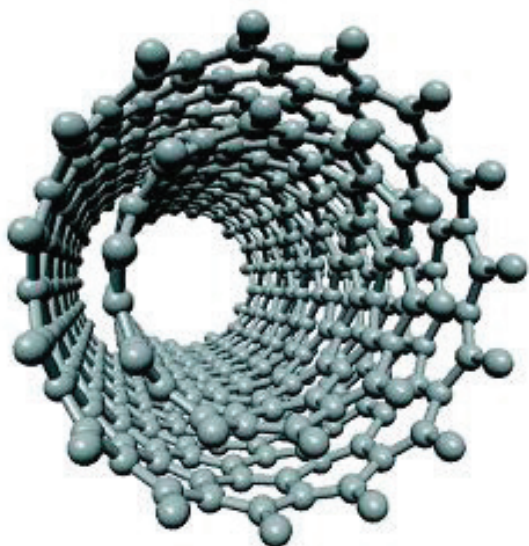


A Li-ion akkumulátor feszültsége általában cellánként 3,6-3,7 Volt.

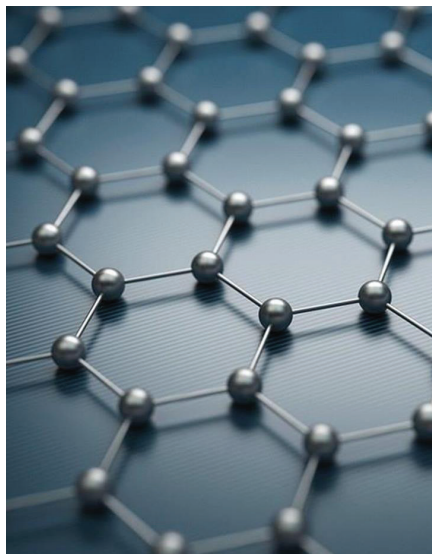


potenciáljuknak. A hidrogén üzemanyagcellák egyre nagyobb teret nyernek a különböző ágazatokban, a tengerhajózástól a bányászatig. A polimer elektrolitmembránok (PEM-ek) és a hidrogéntárolási lehetőségek folyamatos innovációja kulcsfontosságú az üzemanyagcellák elterjedése szempontjából. A kutatók földgázt, széngázt, biogázt, propánt vagy sugárhajtómű-üzemanyagot felhasználó hatékonyabb üzemanyagcellás technológiákon is dolgoznak. Keresik a nem-nemesfém katalizátorokat a költségek csökkentése érdekében. Ilyenek például a nikkel-, kobalt- és vasalapú katalizátorok,

továbbá a szénelapú katalizátorok, amelyek hatékonyságát különböző típusú üzemanyagcellákban tesztelik. Az utóbbiak közé tartoznak olyan anyagok, mint a grafén és a szén nanocsövek, a nagy fajlagos felületük és jó vezetőképességük miatt. A globális üzemanyagcella-piac várható fejlődésének éves növekedési ütemét a következő évtizedben 10% -40% közöttire becsülik. Az előnyök ellenére vannak leküzdendő kihívások is, mint például a hatékony hidrogéntermelés, az infrastruktúra fejlesztése és az üzemanyagcella-alkatrészek költségeinek csökkentése is. **Bella József**



Szén nanocső



Grafén nanocső

* IRODALOM

Kontakt Elektro, A tüzelőanyag-cellákról. html

Thiele Ádám, BME (2008), A tüzelőanyag-cella működése

Tüzelőanyag-cellák - HFC Hungary

Inzelt György, Fizikai Szemle 252.o, 2004/8.

Fuel Cell Thermodynamics - IntechOpen

Kyu-Jung Kim, Fuel cell thermodynamics, Univ.Illinois

Lindiwe Khotseng, Fuel Cell Thermodynamics

S.P.S. Badwal et al. / Applied Energy 145 80 (2015)

B.C.Ong et al., Int.J.Hydrogen Energy 42 10142 (2017)

F. Wang, et.al, Applied Energy 275 (2020) 115342



George Gaylord Simpson



George Gaylord Simpson, a gerincesekkel foglalkozó paleontológus expedíciót vezetett Patagóniába, végigutazott az Amazonason, felfedezte a hetven centis Eohippust, és a Szahara alatti Afrikában kiásta emberőseink csontvázát. Szerzte a világban tanulmányozta a kövületeket, valamint a Déli-sark pingvinjeit; tőle származik a következő mondás: „A pingvinekre rá lehet szokni.” De ami ennél is fontosabb, a terepmunka közben a szerves biológia filozófusává vált.

Egyike azoknak, akik felépítették azt, amit ma a fejlődés „modern szintézisének” nevezünk, és ami egyesíti az őslénytant és a genetikát. A mennyiségi módszereket bevezetve Simpson szigorú pontosságot honosított meg a kövületek vizsgálatában. Munkája, ahogy Niles Eldredge írja, „az őslénytant visszahozta az evolúciós biológia fősodrába – mindvégig ragaszkodott hozzá, hogy az őslénytani

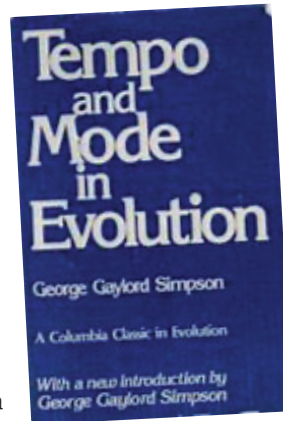
jelenségek sokat mondanak a genetikusoknak az evolúció folyamatának valódi természetéről”.

A KEZDETEK

George Gaylord Simpson háromgyerekes család legfiatalabbjaként született az illinoisi Chicagóban 1902. június 16-án. Apja, Joseph Alexander Simpson ügyvéd, aki bányászati és telekspekulációi miatt hamarosan átköltöztette családját a coloradói Denverbe. Anyját, Helen Julia Kinneyt a nagyszülei nevelték, akik Hawaiiin voltak misszionáriusok. A Simpson család szigorú presbiteriánus elvek szerint élt, és ámbár George tizenéves korában elveszítette vallásos hitét, mindvégig szoros kapcsolatot fűzte szüleihez. Kitűnő tanuló volt, több osztályt is átugrott, és alig volt tizenhat éves, amikor leérettségizett. 1918-ban beiratkozott a Colorado Egyetemre, de egy idő után pénzügyi nehézségek miatt abba kellett hagynia tanulmányait, később átment a Yale-re, hogy érdeklődését követve őslénytant és földtant tanuljon. 1923-ban doktorált, majd posztgraduális munkaként a londoni British Museum természetrajzi gyűjteményében dolgozott. Figyelme már ebben a korai időszakban a gerincesek, elsősorban az emlősök kövületeire összpontosult. Azonban, mint élete vége felé megjegyezte, főképpen az a vágy ösztönözte, „hogy ismerjem és megértsem a világot, amelyben élek”.

EVOLÚCIÓS ÚJ SZINTÉZIS

Simpson 1927-ben hosszú ideig tartó kapcsolatba került a New York-i Amerikai Természettudományi Múzeummal, kinevezték segédkurátornak a gerinces kövületek gyűjteményéhez. Hogy pénzt szerezzen két, Patagóniába tartó expedícióhoz, ahol Charles Darwin az



1830-as években kövületeket fedezett fel, megkönyvézte a múzeum egyik gazdag támogatóját. Olyan sok időt kellett vele iszogatással töltenie, hogy később azt mondta: „Csak azt sajnálom, hogy egyetlen májait tudok feláldozni a múzeum érdekében.” Első, 1930-31-es expedíciójáról szóló beszámolójának

Csodák társaságában volt a címe, ami nagy hírnevet

hozott neki. 1933-ban megint visszatért Patagóniába. Ezek az utak hozzájárultak, hogy vezető paleontológusok közé kerüljön. Arról is meggyőzték, amint később írta, hogy a dél-amerikai emlősöknek „az általános evolúciós tanulmányok szempontjából különleges értékük van”.

Noha nem egyedül ő ismerte fel az evolúciós elmélet új szintézisének szükségességét – ezt először Theodosius Dobzhansky javasolta 1937-ben –, ő lett a gondolat legfőbb támogatója az amerikai paleontológusok közül. Darwin evolúciós elmélete jóval azelőtt született, mielőtt tudták volna, hogy a gének az öröklődés egységei. A huszadik század elejének paleontológusai a megkövült maradványokat tanulmányozva kialakították különböző fajták



rendszerát és természettörténetét, amelynek keretét az evolúció adta, de nélkülözötte a genetikai alapokat. Másrészt olyan genetikusok, mint Thomas Hunt Morgan, a gyümölcslegyek nemzedékeit tanulmányozták, hogy megállapítsák a mendeli öröklődés szabályait, azonban elsőrendűen se a fajfejlődés problémái, sem a kövületek nem érdekelték őket. A harmincas évekre nyilvánvaló lett, hogy ezeket az egymást kiegészítő diszciplinákat egyesíteni kell.

Simpson első törekvései az őslénytan és a genetikának modern evolúciós szintézisére. Az evolúció üteme és módja című munkájában jelentkeznek, amelyet 1938-ban kezdett írni, négy évvel később fejezte be, és 1944-ben tette közzé.

Noha „a megkövült állatokat nem lehet bevinni a laboratóriumba, hogy kísérletekkel határozzuk meg genetikai felépítésüket”, Simpson rámutatott, hogy „a genetikusok sem képesek reprodukálni a természetes környezet hatalmas és összetett horizontális vetületét, főleg nem az idő végtelen kiterjedését, amely alatt a népmérség változása valójában végbemegy”.

A FAJFEJLŐDÉSRŐL

Simpson kifejlesztett egy elméletet a fajfejlődés három módjáról. A speciáció során a

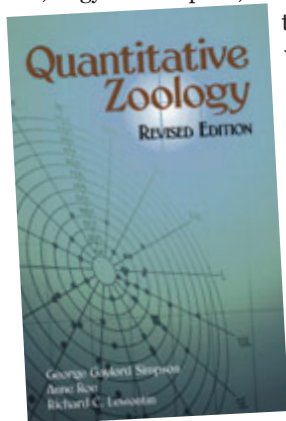
népmérség nagyobb csoportjaiból kiváló új fajok szerveződnek meg. A törzsfajlódási evolúció során az egész faj vagy a népmérség változik meg fokozatosan. Végül a kvantum evolúció – ez csupán feltételezés volt – a fajok viszonylag hirtelen változása. A kvantum evolúció működő folyamatokat fogalmazott meg a máskülönbben érthetetlen ugrások indoklására a kövületek között. Többé nem kellett feltételezni, hogy a folyamatosság hiánya „réseket” jelent, amelyeket idővel be lehet tölteni az új leletekkel. A kvantum evolúció régi összetevője az elméletnek, évekkorábban fejlesztette ki Niles Eldredge és

„*Simpson egyik legfontosabb újítása a statisztikai módszer alkalmazása a fosszilis leletek értékelése és a fajfejlődési elméletek mennyiségi meghatározása során.*”

Stephen Jay Gould, akik „nyomatékos egyensúlynak” nevezték.

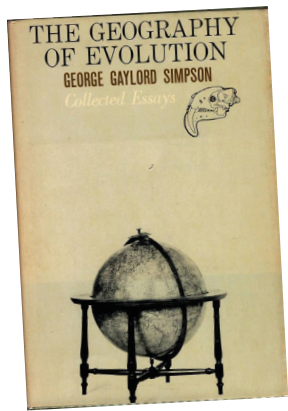
Simpson egyik legfontosabb újítása a statisztikai módszer alkalmazása a fosszilis leletek értékelése és a fajfejlődési elméletek mennyiségi meghatározása során. Volt némi irónia abban, hogy Simpson, aki máskülönbben

tudományosan művelt ember volt, nem tanult statisztikát. Azonban második felesége, Anne Roe, akit 1938-ban vett feleségül, abban időben tanult pszichológiát, amikor az a statisztika felhasználásával tartotta meg a távolságot a filozófiától. Ilyen módon „az elmék jelképes házasságának közvetítésével” (Simpson



szavai) került be a zoológiába a mennyiségi elemzés. Feleségével 1939-ben adták ki a Kvantitatív zoológia című munkájukat.

A második világháború alatt Simpson a katonai elhárításnál szolgált. Ezt követően kezdte meg a terepmunkát az Egyesült Államok déli részén, végül második otthonát épített Új-Mexikóban. De megtartotta kapcsolatát az Amerikai Természettudományi Múzeummal, és professzori állást kapott a Columbia Egyetemen. 1945-ben adta ki Az emlősök osztályozásának alapelveit, 1951-ben a Lovakat, 1954-ben pedig A fajfejlődés főbb vonásait (ez Az evolúció üteme és módja átdolgozott kiadása volt). A nagyközönségnek írta A fajfejlődés jelentése című munkáját 1949-ben. Tartós siker volt. Egyetemi tankönyvet is írt, aminek egyszerűen Az élet címet adta.



RENDSZERTANI ALAPVETÉS

1959-ben Simpson megszakította kapcsolatát az Amerikai Természettudományi Múzeummal, és az Összehasonlító Zoológiai Múzeum professzora lett, egyúttal a Harvardon a



gerincesek őslénytanaát tanította. Nagy hírnevet szerzett, mint az Evolúciós Tanulmányok Társaságának és a Gerinces Őslénytani Társaságnak alapítója és elnöke. Az állati rendszertan alapelvei című könyvét 1961-ben adta ki, három évvel később pedig tanulmányainak széles körét felölelő gyűjteményt publikált Ilyennek látom az életet címmel.

1965-ben elkövette azt a hibát, hogy közreadta Az evolúció földrajza című munkáját, amelyben a kontinensek stabilitása mellett teszi le a voksát éppen akkor, amikor szaporodtak a lemeztectonikát alátámasztó bizonyítékok. Simpson véleménye szerint Alfred Wegener kontinensvándorlási elméletét nem támasztják alá fosszilis leletek. Ez volt a legsúlyosabb hiba pályafutása során

Élete végén feleségével együtt – aki szintén a Harvard tanára lett – gyakran betegeskedtek. 1964-ben egyszerre kaptak szívrohamot, az új-mexikói Albuquerque kórházban két szomszédos ágyon kezelték őket. Simpson ezt követően csökkentette órái számát a Harvardon, végül 1970-ben otthagyta az egyetemet. Arizonába vonult vissza, de továbbra is írt és



utazgatott. Déli-sarki utazásainak élményeiből született a Pingvinek: múlt és jelen, itt és ott. Az 1980-ban Fényes elszigeteltségben és a halála előtt egy évvel kiadott Az elveszett világ felfedezői című munkában visszatért a dél-amerikai kövületekhez. Emlékiratai 1978-ban jelentek meg Engedmény a valószínűtlennek címmel.

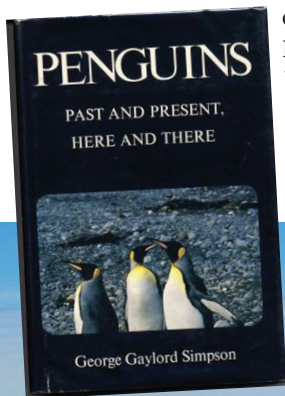
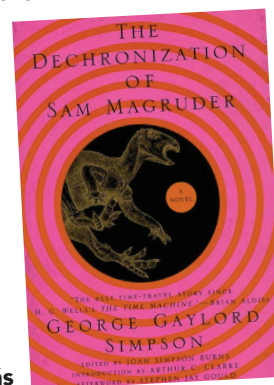
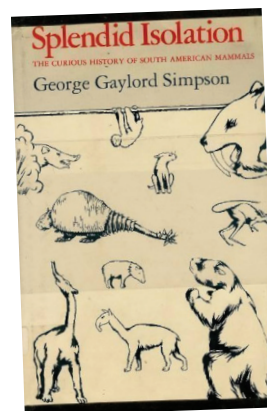
VÉGZETES HAJÓÚT

1982-ben végleg visszavonult, és amikor a déli tengereken utazgatott, tüdőgyulladást kapott. Nem halt bele, de szövődményei miatt hónapokig az ágyat nyomta. Júliusban azt írta barátjának, Léo Laporte-nak: „Lassan jobban leszek, de úgy tűnik, ez hosszú folyamat lesz. Nem

tudok többet írni.” Ez figyelemre méltó eredmény volt attól, aki mindenképpen jobban szeretett írni, mint beszélni – „nem sokra tartom a kimondott szót mint a komoly eszmecsere eszközt”, írta egyszer. George Gaylord Simpson 1984. október 6-án hunyt el.

Egy évtizeddel halála után Joan Simpson Burns apja papírjai között felfedezte egy tudományos-fantasztikus regény kéziratát. A történet szerint egy tudós a jövőből visszakerül a történelem előtti jurakorba. A Sam Magruder dekonizációja 1996-ban jelent meg. Rövid, de hatásos történet, amely sokat elárul Simpson egyéniségéből. Ahogy az utószóban Stephen Jay Gould írja, „a magányosság és a szellemi tehetetlenségtől való félelem témája itatja át a Sam Magruder szövegét, a történet egészét, ami az emberi élet céljáról, értelméről szóló, mély értelmű alkotássá teszi az őstörténeti tanmesét”.

Ménes András





Kis meténg (vinca minor)

A kis meténg (*Vinca minor*), másnéven kis télizöld, egy örökzöld hidegtűrő talajt lefedő cserje. A növény 10-20 cm magasra nő, a sötétzöld színű borszerű levelei 2-4 cm hosszúak. Virágai díszesek, kék vagy lila színűek és 2-3 cm átmérőjűek, tavasszal nyílnak és sokáig megmaradnak. A növény termése egy tokban helyezkedik el. Szép virágai és talajtlefedő képessége miatt a növényt világszerte széles körben termesztik kertekben.

A növény rendszertani besorolása szerint, a madársóska-félék (*Apocynaceae*) családjában a *Vinca* nemzetségébe tartozik. Több, Európában, Északnyugat-Afrikában és Délnyugat-Ázsiában őshonos faj tartozik ide. Egyebek között a nagy meténg (*Vinca major*), amely nagyon hasonló a kis meténghez, -de minden részében nagyobb növény viszonylag szélesebb levelekkel-, és a rózsás meténg (*Vinca rosea*) is.

A kis meténg és fitokémiai hatóanyagai használata a népi gyógyászatban az ókori görög és római civilizációkra vezethető vissza. Fogfájás, mérgező rovarcsípés esetén javasolták használatát és széles körben termesztették dísznövényként is. A középkorban virágait torokfájás, orrvérzés és különféle tüdőbetegségek kezelésére ajánlották, akkoriban népszerű szerelmi bájjalok összetevőjeként is használták. Az elmúlt században kiderült, hogy hatóanyagai alkalmasak a fejfájás, az emésztési problémák és menstruációs zavarok enyhítésére, javítja a keringési rendellenességeket és az agyi anyagcserét, ami előnyös lehet a szív- és érrendszeri betegségek, a magas vérnyomás, illetve a demencia kezelésére is.

A növény használatának egyik általános módja az, hogy a szárított levelekből gyógyteákat készítenek. Ezek a teák javíthatják a kognitív folyamatokat és az agyi vérkeringést. A kis meténg levelei töményebb adagolás érdekében tinktúrákká is alakíthatók. Sebgyógyulás és bőrbetegségek esetén a növény kivonatai helyileg alkalmazhatók krémek, kenőcsök formájában. Kivonatait étrend-kiegészítőként is forgalmazzák. A növény leveleiből készített illóolajokat alkalmazzák aromaterápiás kezeléseknél, a légúti betegségek inhalációs terápiájában is.

Bár a növény hatóanyagai ígéretes gyógyászati potenciállal rendelkeznek, fontos, hogy egészségügyi szakember irányítása mellett használják alkaloidjainak lehetséges toxicitása miatt. A Kis meténg kivonatainak használata során, különösen nagyobb dózisok esetén,



enyhe hányinger, szédülés, vérnyomás csökkenés léphet fel. Ritka esetekben gyomor-bélrendszeri kellemetlenség, például hasmenés vagy gyomorgörcs is előfordul. A helyi alkalmazás egyes személyeknél bőrérzékenységet vagy irritációt okozhat. A növény kölcsönhatásba léphet bizonyos gyógyszerekkel, különösen azokkal, amelyek befolyásolják a vérnyomást vagy a vér hígítását. Alacsony vérnyomással küzdő egyéneknek óvatosan vagy orvosi felügyelet mellett kell alkalmazniuk a növényt. Bár ritka, előfordulhat, hogy a növény hatóanyagai allergiás reakciót, viszketést, csalánkiütést vagy légzési nehézséget okoznak. Ilyen esetekben is orvoshoz kell fordulni. Terhes és szoptató anyáknak és gyermekeknek kerülniük kell a növény használatát a lehetséges kockázatok miatt.



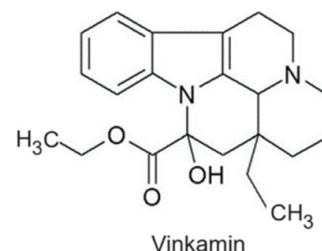
Nagy meténg



Rózsás meténg

A KIS METÉNG KÉMIAI ÖSSZETEVŐI

A növény levelei és gyökere számos ásványi anyagot és jelentős mennyiségű





bioaktív és farmakológiailag fontos tulajdonságú monoterpén indol alkaloidokat (vinca-alkaloidok) tartalmaznak. Az ötgűrűs rendszer jellemző ezekre az alkaloidokra. A növény leveleiben a csaknem 50 monoterpén indol alkaloidon belül. főként nootróp (az agyi tevékenységet serkentő) hatású vinkamint halmozza fel.

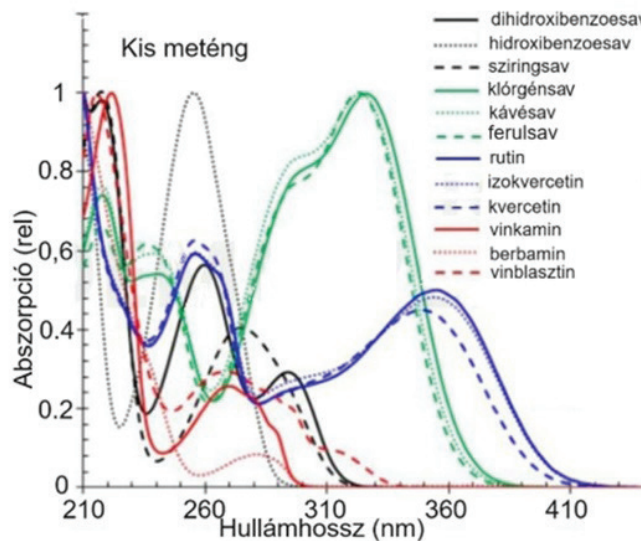
Az alkaloidok mellett a növény levelei tanninokat, antioxidáns tulajdonságú flavonoidokat, (pld. kvercetin és a kemperolt), gombaellenes és antibakteriális tulajdonságú terpenoidokat és aminosavakat tartalmaznak. A leveleiből kivont illóolajok különféle vegyületeket, például kávéssavat, pinént és limonént tartalmazhatnak. A fitokémiai vegyületek mennyiségei természetesen függenek a környezeti körülményektől, a betakarítási időszaktól, és az extrakciós módszertől is.

ALKALOIDOK

Az alkaloidok a természetben előforduló, sokrétű és fontos élettani hatással rendelkező kémiai vegyületek csoportja. A jól ismert alkaloidok közé tartozik a fájdalomcsillapító morfium, a sztrichnin, a maláriaellenes kinin, az antiasztmás efedrin és a nikotin is. Elsősorban növényekben található meg, és különösen gyakoriak bizonyos virágos növények családjában.

A jól ismert vinca alkaloidok közé tartozik az agy fokozott oxigénellátását, az agyi metabolizmust serkentő vinkaminon és szintetikus származékán a vinpocetinen kívül, a rózsás meténgből kinyerhető erős hatású citotoxikus vinkrisztin, a vinblasztin, és a felszintetikus vindeszin és vinorelbin. Maga a rózsás meténg szerepel az OGYÉI étrendkiegészítő tiltólistáján, mivel az alkaloidáinak fogyasztása orvosi felügyeletet igényel.

(A felszintézis a kémiai szintézis egy olyan fajtája, amely természetes vegyületeket használ kiindulási anyagként, majd módosítva azokat használja új gyógyszerek vagy más termékek előállításához.)

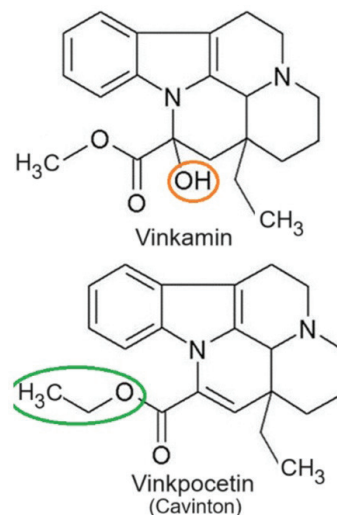


A levélkivonat UV abszorpciós spektruma
A. Ciorita et al., Molecules 26(10),3040 (2021)

A vinkamint 1953-ban azonosították, a kis meténg leveleiben majd ezt követően a rózsás meténg leveleiben is. Ekkor tájt derült ki az is, hogy a vinkamin többféle bioaktivitással, antibakteriális, daganatellenes, antioxidáns, hiperglikémiás, vérnyomáscsökkentő, antidiabetikus és sebgyógyító aktivitással rendelkezik és megindultak a vinkamin gyógyszerként történő felhasználására irányuló kutatások is.

A növény vinkamin hatóanyagának gyógyszerként történő hasznosításához magyar kutatók is hozzájárultak. 1953-ban a Kőbányai Gyógyszergyár (ma Richter Gedeon Zrt) kutatóinak, a kis meténg és a rózsás meténg alkaloidjainak kutatásával foglalkozó, – korábban a gyűszűvirág és az aranyrozs hatóanyagainak üzemi előállítását megvalósító – Szász Kálmánnak és Lőrincz Csabának sikerült kivonni a kis meténgből a vinkamint, amelynek gyártását megvalósítva vérnyomáscsökkentőként Devincan néven forgalomba is került. Szász Kálmán nemcsak izolálta és gyártotta azokat az alkaloidokat, melyek a Devincan, majd később a rózsás meténgből kinyert Vinblasztin és a Vinkrisztin forgalomba hozatalát tették lehetővé, hanem neki köszönhető az is, hogy – a korábban csak vadontermésből begyűjtött – kis meténg termesztése is megvalósult. Miután

hamarosan nyilvánvalóvá vált, hogy a vinkaminnak hatása van az agy véráramára, erősítő és lágyító hatása van a vékony artériákra, javítva ezzel az agy és a belső fül vérellátását, Szász Kálmán ötlete alapján a gyógyszergyár kutatói elkezdtek a vinkamin felszintetikus származékait is megvalósítani. A gyár egyik kutatóvegyésze, a peptidhormonok szintézisééről neves Kisfaludy Lajos szerkezetváltoztatási javaslatát megvalósítva, Szász Kálmán és Lőrincz Csaba módosították a kis meténgből kinyert vinkamint, előállították a felszintetikus vinpocetint, amely különösen kitűnt az agyi vérkeringést javító hatása miatt.



A vinpocetin eltér a vinkamintól, mivel eltávolítottak belőle egy hidroxilcsoportot, és az alapvető karboxilcsoport etilésztere helyett metilészterét tartalmazza.

Miután a vinkamin olyannyira sikeres lett, hogy lassanként kevésnek bizonyult a kis meténg növényi alapanyag a vinkamin kinyeréséhez, szükség lett a vinpocetin totálszintézisének megvalósítására. A vinpocetin ipari totálszintézisét Szántay Csaba dolgozta ki 1975-ben. Ezt követően már nem volt szükség a természetes drogból kivont alapanyagra. Ez a származék, (kémiai nevén apovinkaminsav-etilészter) lett a gyógyszergyár történetében kiemelkedő sikernek számító originális készítmény, az 1977-ben forgalomba hozatalra engedélyezett Cavinton agyi értágító hatóanyaga. A vinpocetint több mint négy évtizede használják a világ országaiban agyi érkatasztrófák, például stroke és demencia kezelésére.

A VINKAMIN ÉS A VINPOCETIN HATÁSMECHANIZMUSA

Gátolják a foszfodiészteráz enzimeket az agyban, ami a ciklikus adenosin-monofoszfát (cAMP) növekedéséhez vezet. Ez a növekedés fokozza az agysejtek anyagcsere-folyamatait és energiafogyasztását, ami elengedhetetlen a kognitív funkciók, például a memória és a tanulás fenntartásához. Ezenkívül a indukálják az érrendszeri és zsigeri

SZÁNTAY CSABA (1928-2016)

A természetes szerves anyagok neves kutatója volt, nevéhez fűződik a Cavinton mellett a Vinkamin és az Emetin nevű gyógyszerek ipari totálszintézisének kidolgozása is.

Eredményeit több mint háromszáz tudományos közleménye és kétszázötven szabadalma fémjelzi. Alkaloidkémiai és prosztaglandinokkal, valamint a természetes anyagok szintézisével foglalkozott. Fontos eredményeket ért el egyes tumorgátló alkaloidok, a morfin és különleges növényvédő szerek teljes szintézisének területén is. Szántay Csaba oktatói munkássága mindvégig a Műszaki Egyetemhez kötődött, 16 éven át vezette a Szerves Kémia Tanszéket. 1976-tól kezdődően hosszú ideig az MTA Központi Kémiai Kutatóintézetének természetes szervesanyagok szintézisével foglalkozó osztályát vezette.

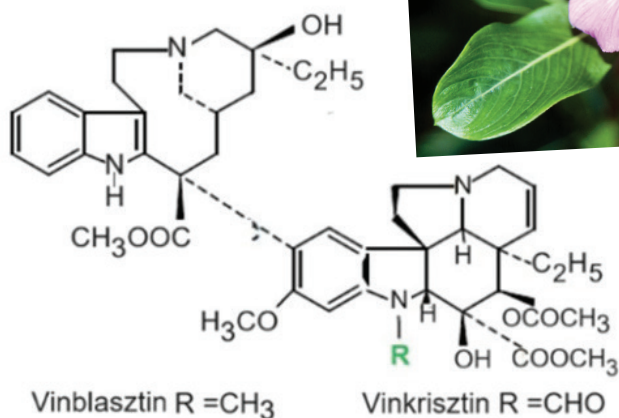


izomzat relaxációját azáltal, hogy módosítják a kalcium áramlását a sejtmembránokon keresztül. Az agysejtek kalciumszintjének csökkentésével segítenek ellazítani az ereket, javítva az agy véráramlását. A nátriumcsatornák elzáródását indukálva segítik stabilizálni az idegi aktivitást, ami akadályozza a neuronok túlzott működését.

Mivel az antioxidánsok is



Rózsás meténg



hozzájárulhatnak a rák kezeléséhez, ezért a vinkamint is nemrégiben kezdték vizsgálni potenciális tumorelles aktivitása miatt is. Úgy találták, hogy a vinkamin rákos sejtek citotoxicitását okozza és modulálja a tumor növekedésében részt vevő számos fontos fehérjét, beleértve az acetilkolinészteráz (AChE), és más kinázokat.

Sem a kis, sem a nagy meténg nem tartalmazza, vagy nagyon kis mértékben tartalmazza, a két másik vinca-alkaloidát, a vinblasztint és a vinkrisztint (erős citotoxinok), amelyek a közeli rokon növény a rózsás meténg vagy más néven a madagaszkári rózsameténg alkaloidjai. Ezekből a vinca-alkaloidákból, illetve ezek félszintetikus származékaiból készült gyógyszereket a kemoterápiában használják különböző típusú rák kezelésére azáltal, hogy gátolják a rákos sejtek osztódási képességét.

A vinblasztint a Hodgkin-limfóma, nem kissejtes tüdőrák, húgyhólyagrák, agyrák, melanoma és hererák kezelésére használják. A vinkrisztint gyakran használják akut limfocitás leukémia, Hodgkin-limfóma, nem-Hodgkin-limfóma és más rákos megbetegedések esetén is. Mindkét gyógyszert intravénásan adják be, és erős hatásuk és lehetséges mellékhatásaik miatt gondos kezelést igényelnek.

Kőszegi Lídia

* IRODALOM

- A Ciorita et al., *Molecules* 26(10) 3040 (2021)
 Y.Zhang et al., *European Journal of Pharmacology*, 819 30 (2018)
 Y.Ren et al., *Bioorganic and Medical Chemistry*, 92 117439 (2023)
 E. Martino et al., *Bioorg Med Chem Lett.*, 28(17) 2816 (2018)
 Banyal, A., et al., *3 Biotech* 13, 211 (2023).
 I.Bayer Gyógyszerészet 54 627 (2010)
<http://lorinczcsaba.hu>
 L.Hazai et al., *Magyar Kémikusok Lapja* 63 34,(2008)
 Á. Vas, B. Gulyás *Medicinal Research Reviews*, 25 737 (2005)



A kisszögű röntgenszórás

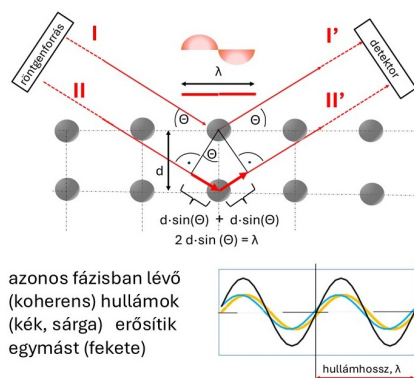
Az atomokból álló anyagok változatos formában jelennek meg: lehetnek kristályosak vagy amorfok és az atomok vagy molekulák halmaza óriási méretkülönbségeket mutathat amellett, hogy a halmazok lehetnek összefüggőek, vagy elválasztottak. Például gondoljunk egy fémdarabra, vagy vízben oldott sokezer atomból álló fehérjére. A szabályos rácsba rendezett atomi kristályszerkezettől eltérő formák (kristályos fém esetében az ötvözet, fehérje kristálya helyett annak oldata) leírása sok fejtörést okozott a szakembereknek. A hatékony jellemzési módszer kidolgozására a röntgensugár felfedezése (Conrad Röntgen, 1895) adta a lehetőséget a kezünkbe.

A röntgennyaláb fémek és más kompakt anyagok esetében is nagy áthatolóképességű, ellentétben a látható fénnel, amely csak gáznemű vagy folyadékok esetében mutatja részecskék jelenlétét szórás jelenség által (ablakon beverődő napsugárban a porszemcsék tánca jól követhető). Ha egy vékony, párhuzamosan haladó röntgensugarakból álló nyaláb útjába atomokból álló kristályrácsot helyezünk, akkor az a kristályba behatol (annak vastagságától függően) részben vagy teljes mértékben elnyelődik, míg egy része szóródik (az anyaggal való kölcsönhatás következtében nem az eredeti irányát követve halad tovább). A szórt sugarakat bizonyos szögekben a kristály síkja visszaveri (amit reflexiónak nevezünk) vagy átengedi (transzmisszió). A szóródási jelenséget Henry Bragg és Lawrence Bragg (apa és fia), a róluk elnevezett Bragg összefüggés alapján értelmezték és a röntgenfény segítségével történő szerkezetmeghatározást megalapozták. A rácscsíkokon szóródott, vagy átthatolt, nyalábok erősítésének, más szóval interferenciájának, feltételét fogalmazták

meg, miszerint a beeső és a rácscsíkokon szórt sugarak, a rácscsíkok ismétlődési távolságától függő úthossz-különbsége a röntgensugár hullámhosszána egész számszorosa kell legyen. Ezt a feltételt a Bragg összefüggésnek nevezzet egyenlet a következő formában fejezi ki:

$$2d \sin(\Theta_n) = n \lambda \quad (1. \text{ összefüggés})$$

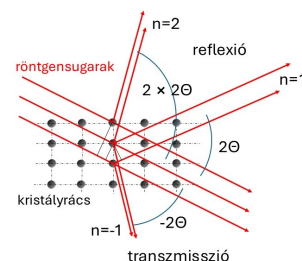
ahol λ a röntgensugár hullámhossza [nm], n egész szám, a szórás rendje, d [nm] a szomszédos rácscsíkok távolsága, más szóval periódustávolsága, Θ_n a Bragg szögek, amik a beérkező és az n -dik rendben szórt nyaláb közötti szórás szög fele. A Bragg egyenlettel kifejezve, az I. és a II. nyaláboknak a röntgenforrás – szóró atom – detektor közötti úthossz különbségét az 1. ábrán figyelhetjük meg. A detektorba érkező I' és II' nyalábok között fellépő erősítés (interferenciát) az 1. ábra mellékelt részlete világítja meg: a két nyaláb úthossz különbsége, Θ Bragg szög esetében, éppen egy hullámhossz és azok között nincs fáziskülönbség.



1. Ábra Röntgennyaláb atomokból álló rácscsíkokon történő diffrakciója, a Bragg összefüggés valamint az interferencia erősítés bemutatása

Az atomokból álló rácscsíkokon első és másodrendben visszazórt, valamint első rendben áthatalt nyalábokat a 2. ábrán vehetjük szemügyre.

2. Ábra. Az első és másodrendben visszavert (reflexió) és az elsőrendben áthatalt (transzmisszió) diffrakciós nyalábok



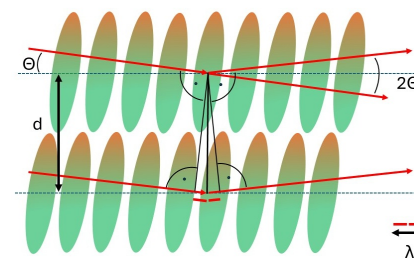
A Bragg egyenlet átrendezésével a rácscsíkv távolság reciproka és a röntgennyaláb paramétereiből (λ , hullámhossz és Θ , Bragg szög) számolt kifejezés kapcsolatát ismerhetjük fel:

$$1/d = 2/\lambda \sin(\Theta) \quad (2. \text{ összefüggés})$$

Mivel az elméleti számításokban, a periódus 2π alakban gyakran szerepel, a 2. összefüggést ennek megfelelően bővítjük: $2\pi/d = 4\pi/\lambda \sin(\Theta)$. A jobboldali kifejezés szolgál a diffrakciós, és általánosan a szórás, görbék változójának definíciójára, amelyet elterjedt módon q -val jelölnek:

$$q = 4\pi/\lambda \sin(\theta) \quad (3. \text{ összefüggés})$$

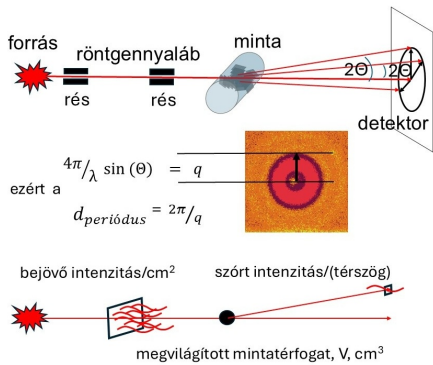
A röntgensugár az elektronokon, pontosabban azok sokaságán, az elektronfelhőn szóródik, míg az atommag szerepe elhanyagolható. Nagyobb molekulákból álló, a 3. ábrán bemutatott, rétegszerkezetek esetében a rétegsíkok periódustávolsága is lényegesen nagyobb, mint az atomi mérettartományba eső síkok periódusa. Erre a rétegszerkezetre irányított



3. Ábra Nanométeres dimenzójú rács (nanorács) kisszögű diffrakciója

röntgensugár esetében a nagyobb molekulákból álló síkok (pontosabban annak elektronfelhője) ugyanazt a szerepet tölti be, mint az 1. ábrán bemutatott atomi síkok.

Ha a rétegsíkok távolsága az atomi méret tízszerese, százszorosa, vagy még ennél is nagyobb, akkor a periódus méretéből adódóan a rács egy nanoszerkezetet alkot. Hasonló hullámhosszú röntgennyalábot használva (λ =állandó), a Bragg egyenletről következően $\lambda=2d \sin(\Theta)$ $n=1$ esetben a szórás kis szögnél figyelhető meg. Ez a kisszögű szórás, amely minden nanométeres nagyságrendbe eső szerkezetnél, tipikusan 10° és annál lényegesen kisebb szögek közötti (0.01 – 0.001°) tartományban figyelhető meg. A 3. ábrán bemutatott esetben a rendszer szigorúan periodikus is, ennek megfelelően a szórás a Bragg feltételnek megfelelő szög-értékeknél gyakori és éles csúcsok formájában jelentkezik, amit a minden irányban történő szórástól megkülönböztetve, kisszögű diffrakciónak nevezünk.

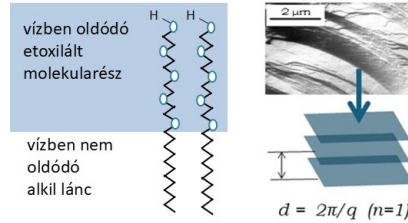


4. Ábra A kisszögű szórás kísérletek mérési elrendezése (felső ábra) és az abszolút intenzitás értelmezése (alsó ábra)

A szórt, vagy diffraktált fény intenzitását abszolút egységben adjuk meg, ami egy egységnyi térszögbe szórt nyaláb intenzitása (foton/ídő) a mintára bocsátott nyaláb fluxusára (foton/(ídő ·nyaláb keresztmetszet) viszonyítva. Ha a szórást a minta egységnyi térfogatára vonatkoztatjuk, nyerjük az abszolút intenzitást, más szóval differenciális hatáskeresztmetszetet, amelynek dimenziója $1/\text{cm} = ((\text{foton}/\text{s})/(\text{foton}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2))) (1/\text{cm}^3)$. A szórás kísérletek mérési elrendezését,

valamint az abszolút intenzitás megértését a 4. ábra szolgálja.

Nanoréteggel minden nap találkozunk. Talán legtipikusabb és mindenki által ismert nanorendszer, az etoxilált zsíralkoholokból (5. ábra) és vízből felépülő folyékony szappan, amely zsíralkohol és víz rétegek váltakozó elrendeződéséből áll.

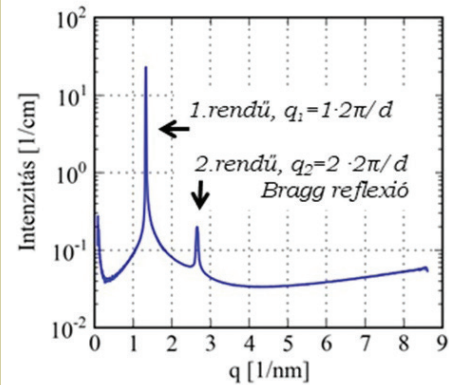


5. Ábra A folyékony szappan zsíralkohol – víz rétegekből álló réteges „nanokristályának” elektronmikroszkópos fényképe

Az általánosan használt röntgensugár hullámhossza 0.1 nm nagyságrendjébe esik, ehhez képest az etoxilált zsíralkohol – víz rendszer síkírányú kiterjedése több nagyságrenddel nagyobb; néhány vagy néhány tíz mikrométer kiterjedésű. Ezt a szerkezetet, fagyasztás után eltörve, és a törési felszín speciális technika segítségével kiemelve, elektron mikroszkópban közvetlenül megfigyelhetjük (5. ábra). A rendszer a röntgenvizsgálat során jellemzően kisszögű diffrakciót mutat. A mintatartóba zárt több-mikrométeres kiterjedésű zsíralkohol-vízrendszer darabkái a tér minden irányában rendezetlen módon helyezkednek el a mintatartóul használt, vékonyfalú üvegapillárisban (mintha „kártyapaklikkal töltenék meg a papírkosarat”). Ha a rétegsíkok és a röntgennyaláb szöge nem felel meg a Bragg egyenlettel kifejezett értékeknek (Θ_n Bragg szögeken kívül minden szög ilyen), akkor nem kapunk jelet. A réteglapocskák elhelyezkedhetnek úgy is, hogy a beérkező nyaláb iránya, mint tengely körül, körbefordulnak, és közben a röntgennyaláb a Bragg feltételnek megfelelő Θ_n szögben marad, akkor a diffrakció pontja is elfordul. Minden elfordulást figyelembe véve, a diffrakciós pontok egy diffrakciós gyűrűvé egészülnek ki az origó körül, és a szórás

görbén éles diffrakciós csúcsok jelennek meg, ahogy azt a 4. ábrán láthatjuk. A diffrakciós (általános esetben szórás) képet síkdetektorral rögzítik, annak adatainak kvantitatív leírására szolgál a diffrakciós, általánosan mondva, szórás görbe. A szórás görbe kezdeti pontja a kétdimenziós detektorkép középpontja (origó), ahová a mintán áthaladó primer nyaláb is beesik. A szórás görbe, mint függvény, változója a detektorkép sugarának a „hossza”, q , a függvény értéke pedig a sugármenti intenzitás (beütésszám/ídő vagy $1/\text{cm}$ abszolút egységben).

Ha a szórás görbe bizonyos q értékeinél csúcsot tapasztalunk, az egy diffrakciós összefüggést mutat, és a q -nak megfelelő periódust (rács sík távolság, $d= 2\pi/q$) mutat a szerkezetben (6. ábra). Mivel a minta karakterisztikus távolsága és szórás változó értéke reciprok összefüggésben van, a szórás kép (amit a detektor rögzít) inverz („fordított”) térben van a mi valós térünkhöz viszonyítva.



6. Ábra Etoxilált zsíralkohol - víz rendszer kisszögű röntgendiffrakciós görbéje

Nanoanyagok 1-100 nm kiterjedésű részecskék sokaságából, vagy a kiterjedt kristályos vagy amorf anyagok esetében 1-100 nm méretű inhomogén tartományok összességéből áll. Ha a részecskék vízben vannak elosztatva, a hómórgás következtében állandó mozgásban vannak, miközben közel vagy távol kerülnek egymástól. Ilyen rendszert röntgensugárral vizsgálva, a részecskék rendezetlen elhelyezkedése miatt kisszögű



diffrakció helyett, kisszögű szórás tapasztalunk. Az egyes nanorészecskék egymástól függetlenül szórnak és azok szórásának összege lesz a mért szórás intenzitás. A szórási görbe alakját, az intenzitás (q) függvényét egyetlen tényező, a részecske kiterjedése befolyásolja, feltéve, hogy a nanorészecske kompakt és homogén. Mivel a röntgensugár szóródása az elektronon történik, ebből következően, a nagyobb rendszámú elemekkel töltött térrészek jobban, míg a kisebb rendszámúakat tartalmazó részek kevésbé szórnak. A különböző anyagi összetételű nanorészecskék elektronsűrűségének (elektron szám/térfogat) különböznie kell a diszpergáló közegtől, a folyadéktól, akár pozitív akár negatív irányban, hogy a röntgensugár „lásson”.

Például, ha vizet használunk közegként, tanulságos kiszámolni mennyi az elektronsűrűség küszöbértéke. 1 cm³ víz (laboratóriumi körülmények mellett) ~ (1/18 mol), ami a hidrogén és az oxigén rendszámát figyelembevéve 6/18·10²⁴ elektron/cm³ ~ 333 elektron/nm³.

A szerves nanorészecskék (SiO₂, CdS, arany, stb.) ennél lényegesen nagyobb elektronsűrűségűek (rendre: 750,1300,4600 elektron/cm³), míg a szerves molekulák, például fehérje „csak” 420 – 450 elektron/nm³ értékkel rendelkezik, ami a szerves nanorészecskék általában gyengébb szóróképességét eredményezi. Ha ezeket az anyagokat vízben oszlatjuk el, akkor a részecske és a közeg elektronsűrűségeinek különbsége van hatással a szóróképességre.

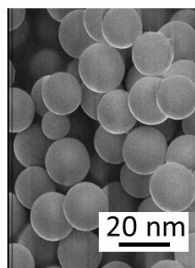
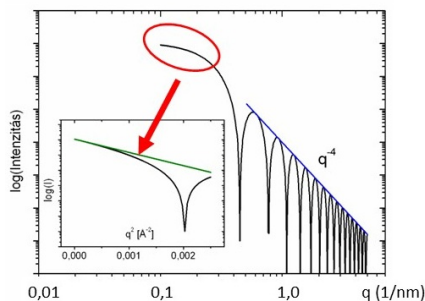
A tér minden irányában hasonló méretű és alakú részecskék gyakoriak a természetben (kvarc szemcsék, egyes szerves vagy szerves nanorészecskék, piciny kristályok; kristallitok), amelyeknek kisszögű szórását gömb alakú részecskékkel modellezhetjük. Az (R) sugarú gömb szórása a kisszögű röntgenszórás alapesete, és jó példát szolgáltat a módszer által nyújtott információk bemutatására. A röntgensugarak minden egyes részecske teljes térfogatában szóródnak, a szórt röntgenfény amplitúdói az interferencia törvényei szerint egy részecskén belül

összegződnek. A gömbalaknak megfelelő eredő amplitúdó és a minta mennyiségi paramétereinek (a gömb (ρ₁) és a közeg (ρ₂) elektron sűrűségeinek különbsége (Δρ=ρ₁-ρ₂), a részecskék térfogata (V)) megfelelő tagok szorzata adja részecskék eredő szórás amplitúdóját. Az „intenzitás=amplitúdó négyzete” szabály felhasználásával nyerjük az (R) sugarú és (N) számú gömb szórás görbéjét, amelyet az alábbi összefüggés fejez ki.

$$Intenzitás(q) = N (\Delta\rho)^2 V^2 9 \left(\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2$$

(4. összefüggés)

A szórás görbét a 7. ábrán láthatjuk. Megfigyelhetjük, hogy a részecskék (jelen esetben gömb) kisszögű szórása a növekvő q (ennek megfelelően a növekvő szórás szög) függvényében csökken. E mellett az intenzitás görbén helyi minimumok és maximumok vannak a 4. összefüggés zárójeles tagjában szereplő trigonometrikus függvények következményeként. Az elméleti szórás görbének megfelelő reális rendszernek szabályos gömbalakú, és szigorúan csak egy



7. Ábra Monodiszperz (csak egyféle gömb sugarat tartalmazó, R=12 nm) szilika nanorészecskék elmélet alapján számolt szórás görbéje, valamint monodiszperz szilika nanorészecskék elektron-mikroszkópos felvétele

adott R sugarú részecskéből kell állnia. A 7. ábrán az ilyen feltételnek megfelelő, -Si-O-Si- kötések tartalmazó szilika nanorészecskék elektronmikroszkópos képét láthatjuk, amelyeket tetraalkil-szilikát alkoholos oldatából kiindulva ammónia jelenlétében állítottak elő. A 4. összefüggésre visszatekintve, a zárójeles kifejezés minimumhelyeit az R meghatározza (és fordítva, a minimumhelyből a részecske sugarát meghatározható).

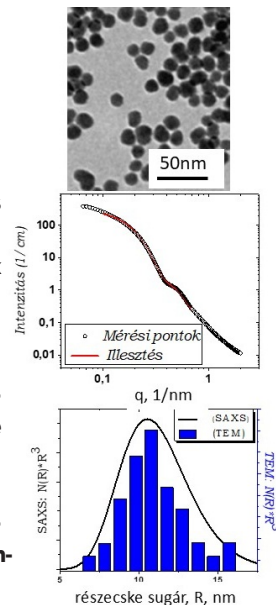
A gyakorlatban ritkán fordul elő szigorúan monodiszperz rendszer, helyette a reális rendszerekben az R átlagos sugarú részecskéknek vannak nagyobbak és kisebbek is. Ezek a frakciók egymástól függetlenül szórnak, ezért az eredő szórás a frakciók szórásának összege.

$$Intenzitás(q) = \sum_k N_k (\Delta\rho)^2 V_k^2 9 \left(\frac{\sin(qR_k) - qR_k \cos(qR_k)}{(qR_k)^3} \right)^2$$

(5. összefüggés)

ahol a Σ_k szimbólum azt jelenti, hogy k darab frakció szórását adjuk össze, k-féle R-el. A polidiszperz (különböző méretű) esetekre a 8. ábra szolgáltat példát. Ezt úgy értelmezhetjük, „mintha” a 7. ábrán bemutatott szórás görbét jobbra és balra tologatva, az R~12 nm -nek megfelelő szórás görbe minimumhelyei „feltöltődnének”. A 8. ábrán az elektronmikroszkóppal

8. Ábra Polidiszperz (különböző méretű) monoform (hasonló gömbalakú) szilika nanorészecskék elektronmikroszkópos fényképe (fent). A szilika nanorészecskék mért kisszögű szórás görbéje (középen). Röntgenszórással meghatározott méret-megoszlási függvénye (fekete vonal) és elektron-mikroszkóppal meghatározott méret-megoszlási histogramja (kék) (lent).



megfigyelt, méretfrakciók gyakoriságát is figyelembevéve, méretmegoszlási hisztogramot láthatjuk. A frakciók méretei közötti különbséget végtelen kicsire választva, a kisszögű szórásgörbe alapján számított folytonos méretmegoszlási függvényt is kiszámíthatjuk, és a teljesen független két mérési módszer, az elektronmikroszkópia és a kisszögű röntgenszórás, eredményeit is összehasonlíthatjuk.

Az 5. összefüggéssel megadott szórási görbe lehajló kezdeti szakasza, a határérték számítás felhasználásával, a kisszögű szórási görbék legáltalánosabban használt összefüggését szolgáltatja, amelyet Andre Guinier (1939) vezetett le, ezért Guinier összefüggésnek hívják, az egyenletben a G index ugyan a nevére is utalhatna, de az a „gírációs” elnevezésből származik.

$$Intenzitás(q)_{q>0} = Intenzitás_{q=0} \cdot \exp\left(-q^2 R_G^2 / 3\right)$$

(6. összefüggés)

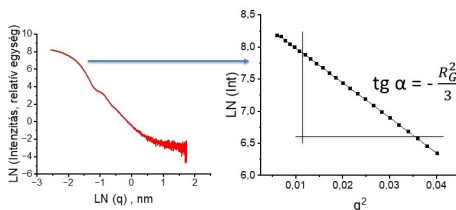
A 6. összefüggés azt fejezi ki, hogy a kisszögű szórási görbék a kezdeti, $q=0$ -ra extrapolált Intenzitás $q=0$ értéktől exponenciálisan csökkennek. Mindkét oldal logaritmusát véve, egy negatív iránytangensű lineáris egyeneshez jutunk, amelynek meredeksége $(-R_G^2/3)$. Az R_G , a részecske tehetetlenségi sugarát fejezi ki, amely különböző alakú részecskék esetén eltérő értékű. Például egy

Rsugarú gömb tehetetlenségi sugara $R_G = \sqrt{3/5} R$, de gömbhéj esetében $R_G = R$.

Az R_G bevezetését a különböző (rúd, lemez, stb.) alakú részecskék, hómozgás által okozott, irányfüggetlen átlagos beállása indokolja.

A 6. összefüggés segítségével a kisszögű szórás tetszőleges alakú részecskék méretmeghatározásának elterjedt és hatékony módszerévé vált. Az összefüggés alapján nanorészecskék kisszögű szórásának logaritmusát a szórási szögéből (2θ) képzett szórási változó (q) négyzetének függvényében, egy negatív iránytangensű egyenest kell adnia, ha a részecske közel monodiszperz. Az iránytangens az „általánosított” méretet (R_G) szolgáltatja. A 6. összefüggés akkor érvényes, ha minden részecske \sim gömb alakú (monoform) és

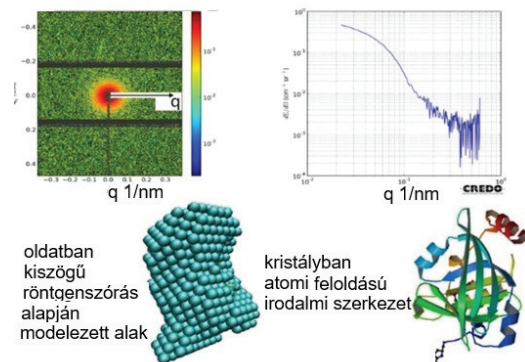
homogén módon állandó elektronsűrűségű. A 9. ábrán vízben diszpergált (elosztatott) arany nanorészecskék kisszögű szórását és a szórási görbe kezdeti szakaszából, az ún. Guinier tartomány adataiból számított egyenest mutatjuk be az R_G számítására, ami jelen esetben 12.8 nm.



9. Ábra Arany nanorészecskék kisszögű szórási görbéje, és annak kezdeti adatköréből számított, Guinier-féle log(Intenzitás)- q^2 ábrázolás. Figyeljük meg, hogy a 7. ábrán ezt a tartományt kiemelve és kinagyítva, a szilika nanorészecskékre vonatkozóan is ábrázoltuk.

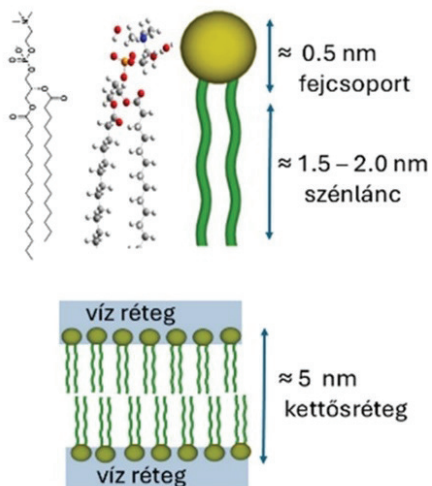
A gömb szórásának ismeretében sok, gömbhöz hasonló kisebb, nagyobb méretű nanorészecske kisszögű görbéjét modellezhetjük. Az egyedi gömbalakú közelíthető nanorészecskéken túl, szabálytalan, például fehérjék „durva” szerkezete, pontosabban alakja a fehérje méreténél lényegesen kisebb, de a fehérjét alkotó atomok méreténél néhányszor nagyobb gömbök segítségével határozható meg. Lego játék módjára, a gömbökből próbáljuk kirakni az ismeretlen fehérje alakot. Azonos méretű, a fehérje elektronsűrűségének megfelelő (~ 420 elektron/nm³) gömbök felhasználásával, a gömbök pozícióinak ismeretében a modellezett szerkezet szórása kiszámítható és a fehérje mért szórási görbéjével összevethető. A modell szokásos szakkifejezése „dummy” atom modell. A kirakott modell és annak számított szórási görbéje egy próbálkozás jellegű (a szerencsejátékra utaló Monte Carlo nevezéssel szokás illetni) algoritmus segítségével addig változtatható, míg a számított és mért szórási görbék a lehető legnagyobb mértékben megegyeznek. Ilyen módon a vizsgálandó fehérje alakja határozható meg a gömbök mérete által

megszabott feloldásban. A 10. ábrán a szarvasmarha szérum albumin (BSA) fehérje, „dummy” atom modell alapján feltételezett szerkezetét láthatjuk. Az ábrán feltüntetjük a BSA kristályosított változatán készített atomi feloldású szerkezetet is. A kisszögű szórás alapján meghatározott alak jelentősége abban áll, hogy az híg, vizes puffer oldatban készült, és az „élő” fehérje, sok esetben változó alakjának átlagát mutatja, a kristályosított, a valós biológiai körülménynek nem megfelelő kristályos formához képest. Az ilyen jellegű vizsgálatoknak nagy jelentősége van, mert döntő szerkezeti információkkal tud szolgálni a fehérjék/enzimek biológiai aktivitása és szerkezete közötti kapcsolatok feltárásában.



10. Ábra. Szarvasmarha szérum albumin (BSA) vizes oldatának kisszögű röntgenszórási képe, és görbéje (felső sor). A szórásgörbe alapján a „dummy” atom modell segítségével nyert fehérje alakja (alsó sor, bal oldali ábra), valamint a kristályos forma atomi feloldású szerkezete (alsó sor, jobb oldali ábra).

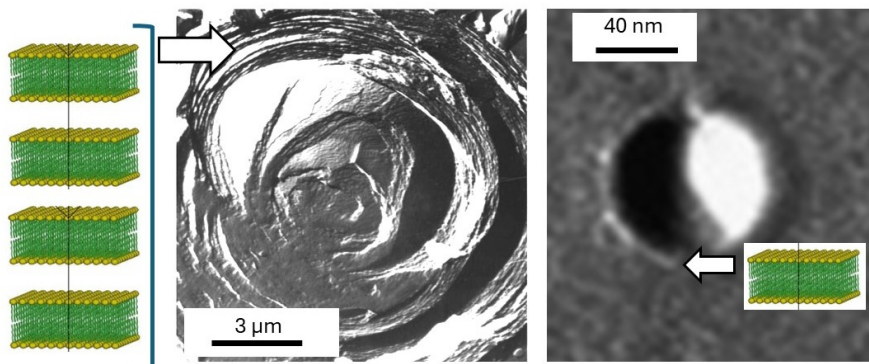
A nanorészecskék és óriásmolekulák (fehérjék) kisszögű röntgenszórással történő méret és alakmeghatározásának bemutatása után, térjünk át a kisszögű szórás módszerének további biokémiai vonatkozású alkalmazására! A sejtek membránját két darab hosszú, tipikusan 14 – 18 szénatomszámú, láncot tartalmazó foszfolipidek alkotják, amelyek az előbbiekben bemutatott etoxilált zsíralkoholokhoz hasonlóan vizet kedvelő és



11. Ábra Két szénláncú lipid kémiai szerkezete, vizet kedvelő poláros és vizet nem kedvelő alkil szénláncainak geometriája, valamint a lipidek sokaságából előálló kettősréteg szerkezete

nem kedvelő részekből állnak. Ezek a molekulák vízzel keverve, kettősrétegeket formálnak, olyan módon, hogy a vizet kedvelő poláros fejcsoportok kifelé, míg a vizet nem kedvelő apoláris részek befelé fordulva helyezkednek el, ahogy azt a 11. ábrán megfigyelhetjük.

A kettősréteg gömbhéj formává zárul és azok sokasága vízréteggel elválasztva, egymásra rétegződik, végül közel göbbszimmetrikus hagymahéj-szerű, vezikulaként ismert formák alakulnak ki (12. ábra). A sokrétegű vezikulák egyszerű



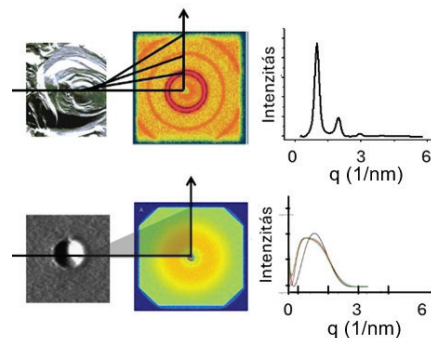
12. Ábra Sokszoros kettősrétegű (multilamellás) és az egyszeres kettősrétegű (unilamellás) vezikulák elektron-mikroszkópos képei (a felvételek szobahőmérsékletről történő gyors fagyasztás és azt követő kontrasztosítási eljárás után készültek)

módon, például pórusos membránon való átpréseléssel, egyszeres kettősrétegű formává alakítható, amelyek szerkezeti és fizikai-kémia sajátosságában nagy hasonlóságot mutat az élő sejtek membránjával. Ennek következményeként az egyszeres kettősrétegű, más elnevezéssel unilamellás vezikulák a sejtmembránok elterjedt modellrendszerévé váltak.

A sokrétegű vezikulák nanoregyszerű szerkezetet alkotnak és a héjak szabályos rétegződésének eredményeként, röntgenvizsgálat során kisszögű diffrakciót tapasztalunk. A gömbhéj formájú rétegek, a röntgendiffrakció szempontjából hasonló viselkedést mutatnak, mint az 5. és 6.

ábrákon bemutatott etoxilált zsíralkoholok síkrétegei. A kétdimenziós detektorképen központi szimmetrikus diffrakciós gyűrűk, az egydimenziós szórási görbén $n=5$ rendben éles diffrakciós csúcsok jelennek meg. A $q=0.98$ 1/nm szórási változónál megjelenő csúcs, a korábban elmondottak alapján $d=2\pi/0.98(=6.4)$ nm periódust jelent, ami a kétrétegű lipid és egy vízréteg összegének felel meg. A sokrétegű vezikula egyrétegű (unilamellás) formává alakítása után, annak szórási képe lényegesen megváltozik. A periodikus elrendződés, így a diffrakció feltételének megszűnése után egy széles szórási csúcs figyelhető meg. A sokrétegű és egyszeres kettősrétegű vezikulák diffrakcióját, illetve szórását a 13. ábrán szemlélhetjük meg.

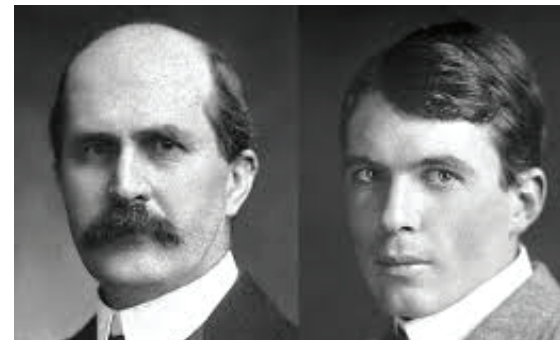
Az orvosi gyakorlatban az unilamellás vezikulák nagy jelentőségűek. Például



13. Ábra A sokrétegű vezikulák kisszögű röntgenvizsgálatánál diffrakciót, míg az egyszeres kettősrétegű (unilamellás) vezikulák esetében szórást tapasztalunk

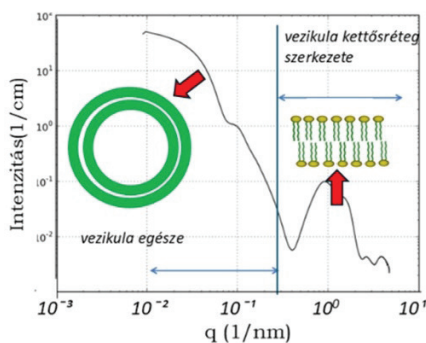
daganatos betegségek kezelésénél, a rákos sejtek elpusztításánál, speciális gyógyszermolekulákat juttatnak vezikulák révén a szervezetbe. A gyógyszermolekulák az egészséges szervezetben nem kívánt mellékhatásokat, mérgező folyamatokat váltanak ki. A hatékony kezelés érdekében úgy járnak el, hogy a gyógyszermolekulákat vezikulákba zárva juttatják a beteg szervezetébe. A vezikuláknak olyan anyagból kell lennie, hogy azt az emberi immunrendszer elfogadja. Ezen felül, tartalmaznia kell olyan felületi molekulákat is, amelyek révén a daganatos sejtek felületére tudnak horgonyozódni. E mellett elterjedt a „passzív” célzási módszer is, amely azon alapul, hogy a daganatos sejtek szöveti környezetének átjárhatósága nagyobb mértékű és a gyógyszermolekulákat tartalmazó nanocsomagok könnyebben jutnak a kóros, mint az egészséges részekbe. A vezikulák, mint nanokapszulák, héjának szerkezeti felépítése és kémiai összetétele a sejtmembránéval hasonlós, ezért a szervezetben nem idegenek az immunrendszer számára. A vezikulák vízmagja vízben oldható gyógyszermolekulák, míg annak kettősrétegű falának, a vizet nem kedvelő apoláris része zsírolékony gyógyszermolekulák bevitelére alkalmas.

A vezikulákat, célszerűen mesterséges módon előállított (ún. szintetikus) lipidekből állítják elő, és a vezikula preparálása során a lipidek közé olyan lipideket is kevernek (5 – 10 mol % arányban), amelyek



A szóródási jelenséget Henry Bragg és Lawrence Bragg (apa és fia), a róluk elnevezett Bragg összefüggés alapján értelmezték és a röntgenfény segítségével történő szerkezetmeghatározást megalapozták.

fejcsoportjához vizet kedvelő polimerlánc kötődik. Ilyen polimer az 5. ábrán bemutatott polietilén-glikol (PEG), ami a zsíralkoholok vízben oldódó része. A polimer fejcsoporttal ellátott lipidet is tartalmazó vezikulák vizes rendszere stabil, nem ülepszik és a vezikulák nem tapadnak össze. Sőt, véráramba juttatva a PEG lánc jelenléte megakadályozza, hogy az alakos elemekkel és nagy méretű szérumbeliről készült



14 Ábra 80 nm átmérőjű, polialmasavval stabilizált unilamellás vezikula kisszögű szórásgörbéje. A szórásgörbe eleje (kis értékű szórásos változó tartományú) az objektum nagy karakterisztikus méretére (átmérő), míg a szórásos görbe további, "kifutó szakasza" az objektum kis karakterisztikus méretű részeire (kettősréteg, fejcsoport, szénlánc) adnak információt.

összeálljanak. PEG lánc mellett egyéb, például természetes polimerek is betöltik a stabilizáló szerepet. A gyógyszerbevitelre használatos vezikulák átmérője 80 – 100 nm, amelynek kisszögű röntgenszórásos vizsgálata, a szükséges szögteromány elérése miatt, csak szinkrotron állomásoknál lévő készülékekben lehetséges. A 14. ábrán az Európai Szinkrotronsugár Berendezés (ESRF/Grenoble, Franciaország) kisszögű mérőállomásán készített szórásgörbét láthatjuk. A szórásgörbe közelítőleg 80 nm átmérőjű, polialmasavval stabilizált unilamellás vezikula rendszerről készült.

A szórásgörbe eleje a 7. ábrán bemutatott, gömbalakú nanorészecskék szórására emlékeztet, aminek oka a gömb és a gömbhéj szerkezetek hasonló szórása. A szórásgörbének eleje, és annak erősen csökkenő szakasza a vezikula egészének méretmeghatározását biztosítja. A szórásgörbe középső része, az erősen csökkent szakasz után, $q \approx 1$ 1/nm érték körül egy széles, $q = 0.4$ től $q = 2.0$ -ig terjedő csúcsot, valamint azt követően további kettő kisebb szórásos maximumot mutat, ami a vezikula belső szerkezetének, a kettősréteg szórásának a következménye. A csúcs alakjának analízise lehetővé teszi, hogy a kettősréteg külső (4.86 nm) és belső (2.4 nm) lipid fejcsoportjának a távolságát meghatározzuk. A méret és alakmeghatározáson felül a kisszögű

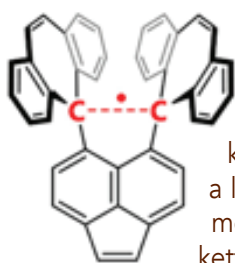
szórással számos egyéb, kolloidkémiai és fizikai-kémiai szempontból fontos paraméter (a részecskék térfogata, makromolekulák (polimerek) mol tömege, polidiszperz jelleg (R_g eloszlása), fajlagos felület (határfelület/tömeg), kolloid rendszerek esetében (inhomogenitás távolságok, fraktál tulajdonságok), sőt komplex nanoszerkezetek alakmeghatározása végezhető el. Intenzív röntgenyalapú esetén, gyors mérést kivitelezve, kémiai reakciók során képződött termékek in situ megfigyelése, reakció mechanizmusok feltérképezése vált lehetővé.

Bóta Attila

IRODALOM

- Csanády A., Kálmán E., Koncos G. (szerk.) *Bevezetés a Nanoszerkezetű Anyagok Világába*, MTA KK és ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2009.
- Buday L., Nyitrai L., Perczel A. (szerk.) *Ezerarcú fehérjék*, Semmelweis Kiadó, 2018.
- M. Pálmaj, L. et al., *J. of Coll. and Interface Sci.*, 390 (2013) 34.
- A. Bóta, et al., *J. of Coll. and Interface Sci.* 532 (2018) 782-789.
- R. Deák, et al., *Material Sci. Eng. C* 109 (2020) 110428
- A. Wacha, et al., *J. of Appl. Cryst.*, 47 (2014) 1749-1754.

Egy-elektronos C–C σ -kötés



Kovalens kötések általában két atom között elektronpárok hoznak létre. Ilyen kötések építik fel a legtöbb szerves molekula vázát egyes-, kettős- és hármas kötések formájában. Ettől eltérő

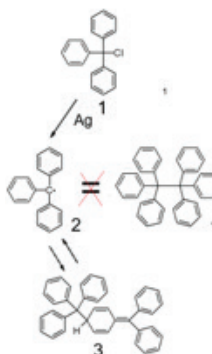
molekulafajták (ionok, szabad gyökök) általában reakciókba lépnek, mert stabilitásuk kicsi. Bár heteroatomok között előfordul egyelektronos kötés is, a szénatomok közötti egyelektronos kötésre eddig nem volt példa. Újabban japán kutatók közöltek példát olyan vegyület izolálására, amelyben két szénatom között egy egy-elektronos σ -kötést hoztak létre.

A képződményt egy szénhidrogén egy-elektronos oxidációjával gyök-ion formájában hozták létre. Az egy-elektronos kötés lehetőségét közel egy évszázaddal ezelőtt Pauling tette fel.

A gyök-ion előállítására tett első próbálkozás hexafenil-etánból indult el. A próbálkozás indokoltsága érthető; az első stabilis szabad gyököt Gomberg állította elő 1900-ban amikor a gyök fogalom még ismeretlen volt és ezért úgy gondolta, hogy három-vegyértékű szenet állított elő /1. ábra:

A trifenil-metil gyök nem képes hexafenil-etán képzésére, benzolban egyensúlyban kinoidális dimert képez.

A szabad gyök egyensúlyi koncentrációja 2 %. A szabad elektron az aromás gyűrűk



1. ábra

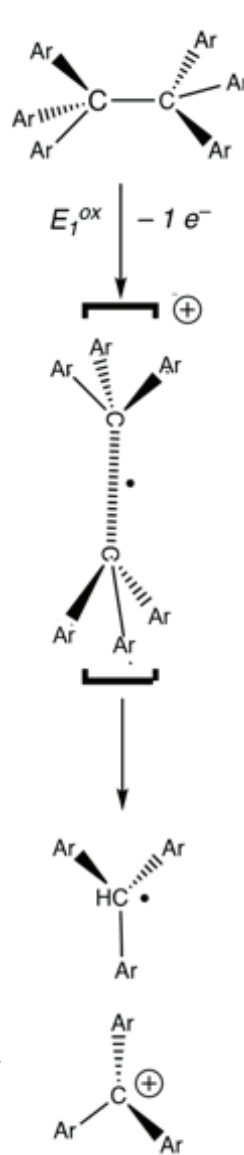
π -elektrofelhőivel lép erős kölcsönhatásba és főként ez biztosítja a gyök stabilitását a gyűrűk által okozott térbeli akadály mellett.

Az egy-elektronos σ -kötés előállítását az alábbi módon kísérelték meg /2. ábra/:

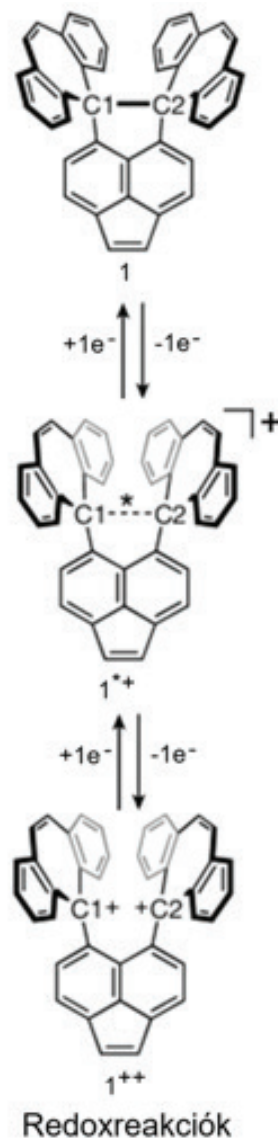
De az egy-elektronos oxidációval átalakított termék, egy gyökion, instabilitása miatt gyökre és ionra bomlott. Ezután a hexafenil-etán helyett bonyolultabb vázát választottak. Az etán szénatomjait acenaftilén-vázhoz kapcsolták és di-benzocikloheptatriénnel pótolták a trifenil csoportok sztérikus hatását. A további kísérletek és az elért eredmények a következő ábrán láthatók. /3. ábra/

Az 1 oxidációját jóddal hajtották végre, eredményül az első lépésben a $1^{+}I_3^{-}$ gyök-iont (d szerkezet), a második oxidációs lépésben az $1^{2+}(I_3^{-})_2$ sót kapták (c szerkezet). Mindhárom anyagból egykristályt növesztettek és szerkezetüket röntgendiffrakcióval vizsgálták. A szerkezetek az ábrán (és alant), adataik a táblázatban láthatók.

A röntgendiffrakciós vizsgálatokat a szerzők kiegészítették UV-, vis-, NIR- és Raman spektroszkópiai vizsgálatokkal. Az egy-elektronos kötés igazolása céljából a $1^{+}I_3^{-}$ gyök-ion egykristályáról Raman spektrumot vettek fel, hogy megbecsüljék a C₁–C₂ kötés erőállandóját. Ebből DFT számításokkal szimulálták a kísérletileg felvett spektrumokat és azokkal jó egyezést kaptak. Az $1^{+}I_3^{-}$ gyök-ion erőállandóját



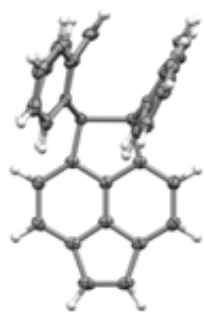
2. ábra



3. ábra

56.8 Nm⁻¹ értékre becsülték, ami jóval kisebb, mint az 1 szerkezeté (113,7 Nm⁻¹), vagy az etané (445,9 Nm⁻¹). Az eredmények igazolni látszanak, hogy az $1^{+}I_3^{-}$ szerkezetben az elektronok megosztása kovalens jellegű.

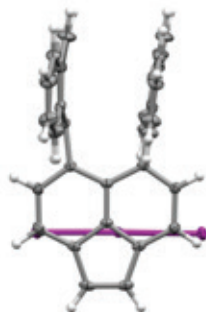
A kiindulási vegyület szerkezte /4. ábra/: A C₁–C₂ kötés hossza: 1,795 Å



4. ábra



5. ábra



6. ábra

Az egyszerűen oxidált $1+I_3^-$ gyök-ion szerkezete/5. ábra/:

A C1–C2 atomok távolsága: 2,92 Å.

A kétszeresen oxidált só $12+(I_3-)_2$ szerkezete /6. ábra/:

A C1–C2 atomok távolsága: 3,03 Å.

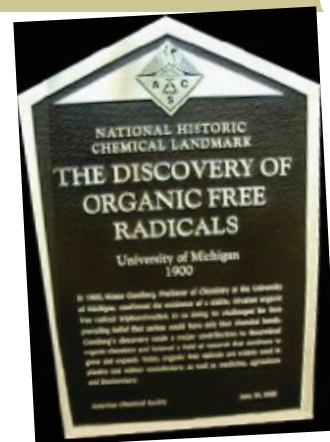
A szerzők úgy vélik, a C • C egy-elektronos σ -kötés létezését dolgoztuk egyértelműen bizonyítja, a C1 és C2 szénatomok kapcsolatát egy megnyúlt C • C kötés jellemzi (2,921 Å 100 °K-on).

Megjegyzendő, hogy a becsült erőálló nem feltétlenül jellemzi a C1 és C2 szénatomok kapcsolatát; a páratlan elektron

a két nagy aromás gyűrű π -elektronfelhőjével egyaránt kölesönhat. Ezért nagyon nehéz az elektront lokalizálni a C₁ és C₂ szénatomok közé. Ugyanilyen joggal tekinthetnénk a kötést $\pi \cdot \pi$ típusúnak.

Pozitívabb befejezésül emlékezzünk meg arról, hogy 2000-ben Gomberg három-vegyértékű szénatomról szóló dolgozatának 100. évfordulóján emléktáblát helyeztek el a Michigan Egyetem Kémiai Intézetének falán megemlékezve a kémia amerikai történelmének mérőkövéről.

Simonyi Miklós



IRODALOM

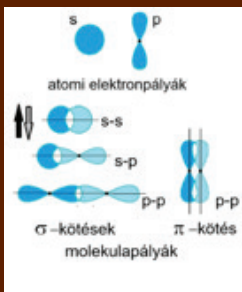
1. Shimajiri T., Kawaguchi S., Suzuki T., Ishigaki Y.: Direct evidence for a carbon–carbon one-electron σ -bond. *Nature*, Published online, 25 September, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07965-1>
2. Pauling, L. The nature of the chemical bond. II. The one-electron bond and the three-electron bond. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 3225–3237, (1931).
3. Gomberg, M. An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl. *J. Am. Chem. Soc.* 22, 757–771, (1900). doi:10.1021/ja02049a006.

JEGYZET

A s és p kötések

Az elektronpályák az atomokon belüli elektronok valószínűségi eloszlásának térképei. Minden pályának van egy jellegzetes térbeli alakja, szimmetriája. A molekula képződésekor, a kovalens kötés létrejöttékor az atompályák kölcsönhatásba lépnek. Ellentétes spinű, párosítatlan elektronjaik a két (vagy több) atommag vonzásterében molekulapályákra kerülnek. A molekulapályák szimmetriája alapján megkülönböztetünk tengelyszimmetrikus szigma (σ), illetve sík szimmetrikus pi (π) kötések.

A szigmakötés a pályák átfedéséből létrejött olyan kötés, amelyben az elektronsűrűség a kötő atomok magjai között koncentrálódik. A pi kötés olyan kötés,

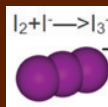


amelyben az elektronsűrűség a kötő atomok magjainak síkja felett és alatt koncentrálódik.

Az alábbi ábra két ellentétes spinű s pályákon elhelyezkedő elektron, illetve egy s és egy p elektron között kialakuló szigma kötések, továbbá két p pályán elhelyezkedő elektron között kialakuló pi kötések illusztrálja.

Trijodid ion

Az I₃ - vagy trijodidion egy három jód-atomból álló polihalogén molekulaion, amelynek 1 negatív töltése van. A jód vizes oldataiban jodid-sókból képződik.



Ionok és gyökök

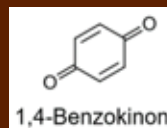
Az ion és a gyök egyaránt olyan kémiai típusok, amelyeknek páratlan elektronja van. Ezek azonban különböznek a töltésükben és viselkedésükben. Az ion olyan atom vagy molekula, amely egy vagy több elektront nyert vagy veszített, ami pozitív vagy negatív töltést eredményez. Az ionok különböző folyamatokkal alakíthatók ki, mint például az elektronok atomok közötti átadása vagy a molekulák disszociációja.

A gyök olyan elektromosan semleges atom, molekula vagy ion, amely páratlan elektronokat tartalmaz. A gyökök olyan folyamatokkal keletkezhetnek, mint a kötés hasadása, ahol a kovalens kötés egyenletesen oszlik meg, ami két gyököt eredményez.

A gyökök keletkezhetnek a kovalens kötés felhasadásával, amely során minden atom megkapja a kötés egyik megosztott elektronját. A redoxreakciók elektronok átadásával járnak, ami gyökök képződéséhez is vezethet. Egyes vegyületek termikus bomlásra mehetnek keresztül, ami gyökök képződését eredményezi.

Kinoidális szerkezet

A kinoidális szerkezet olyan szerkezet, amelyet két kettős kötés tartalmazó 6 tagú széngyűrű jellemez és két további, amelyek orto vagy para helyzetben a gyűrűhöz kapcsolódnak. A kinonok telítetlen gyűrűs ketonok, az 1,4-benzokinonhoz hasonló vegyületek, amelyek a fenolok oxidációjakor keletkeznek.



A szerotonin dilemma

Az emberiség régi álma a boldogság forrásának keresése. A szerotonin, kémiai nevén 5-hidroxitriptamin (5-HT), a népszerűen olykor boldogság hormon-ként is említett neurotranszmitter szerepe máig sem tisztázott.

Az agytörzs egy hal kontúrjára emlékeztető része [1] a Raphe nuclei különösen gazdag serotonerg (szerotonint termelő) sejtekben, de szervezetünk szerotonin készletének 90%-át a gyomor-bélrendszer állítja elő. A szerotinnal kapcsolatos tudásunk meglehetősen hiányos, de valószínűleg fontos szerepet játszik a testhőmérséklet, a hangulat, hányinger szexualitás, alvás és az étvágy szabályozásában. Az alacsony szerotoninszint valószínűleg közrejátszik a depresszió, migrén, fülzúgás, valamint idegi zavarok kialakulásában.



Először **Vittorio Espamer** izolálta 1937-ben, aki sima izom összehúzódsát vizsgálta és enteramin-nak nevezte el [2]. A szerotonin név a Cleveland Klinika

kutatóitól származik a latin serum és a görög tonosz (τονος = feszítés) szóból, akik 1948-ban magas vérnyomást okozó faktorokat kerestek [3]. További öt év után a szerotonin kémiai szerkezetét is meghatározták. Az igazi szerotonin kutatás csak 1953-ban indult el, amikor a szerotonint megtalálták az agyban és ez arra utalt, hogy a szerotonin szerepe kémiai hírvívó, más néven neurotranszmitter [4].

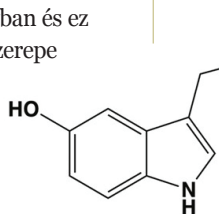
Az antidepresszánsok felfedezése (amelyek a neurotranszmitterek idegsejtekből történő

kibocsátását, vagy visszavételét szabályozzák) véletlenszerűen történt. 1954-ben iproniazid került kifejlesztésre tuberkolózis kezelésére, amittől a kezelt betegek meglepően jó kedvűek lettek. Ezt a szert végül visszavonták, mert hepatitist okozott. További 20 évnek kellett eltelnie, amíg az első szelektív szerotonin reuptake inhibitor (SSRI), fluoxetin (Prozac) engedélyt kapott gyógyászati alkalmazásra [5].

Legújabbán kínai kutatók (L. Yue, H. Huang, W. Lin, Guangxi University, P. R. China) kísérletet tettek a szerotonin depresszióban játszott szerepének felderítésére fluoreszcencia képalkotó módszer kidolgozásával [6]. A szerotonint szelektíven jelző fluorofort 3-merkaptopropionát alkalmazásával hozták létre, amely tiolén-klikk kaszkád nukleofil reakcióban hatékony molekuláris szerkezetet produkál és lehetővé teszi szerotonin szintek mérését depressziós sejtekben és normál agyszövetben. Kutatási stratégiájukat a következő ábra mutatja.

A képalkotó mérések kimutatták, hogy depressziós betegekben a szerotonin szintje nem elsődleges fontosságú tényező; sokkal fontosabb a sejtek által kibocsátott szerotonin. Megállapították, hogy a szerotonin kibocsátás képessége erősen korrelál az mTOR faktor szintjével (mTOR = intracellular mammalian target of rapamycin).

Az mTOR (a rapamycin célpontja emlősökben) egy szerin/treonin protein-kináz, amelyet a rapamicin gátol, és amely szabályozza a sejtmetabolizmust, a katabolizmust, az immunválaszokat, a

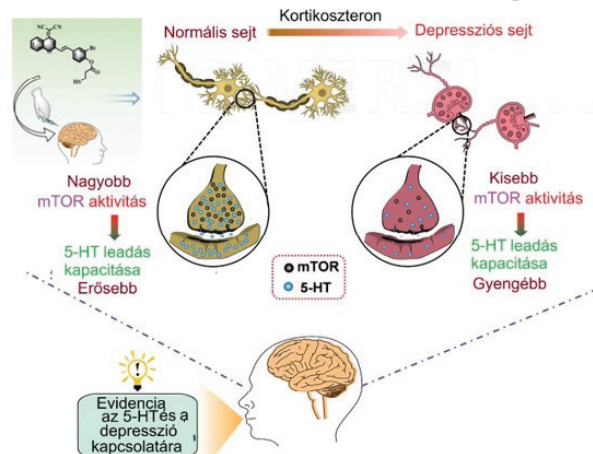


Szerotonin 5-HT

A szerotonint szelektíven jelző fluorofor kifejlesztése



A fluorofor a szerotonin hatásmechanizmusának vizsgálatában



Angewandte Chemie 63. Issue 41 October 7 (2024)

proliferációt és a migrációt a sejtek homeosztázisának fenntartása érdekében. Az mTOR a foszfatidil-inozitol 3-kinázzal rokon kinázok családjának tagja.

Ezek az eredmények értékes bepillantást nyújthatnak a depresszió alatt lejátszódó molekuláris mechanizmusba és hangsúlyozzák az mTOR szerepét, ami új irányt nyithat az antidepresszáns terápiában.

Simonyi Miklós

* IRODALOM

1. Movassaghi C. S., Andrews A. M., *Nature Chemistry* 16, 670 (2024).
2. Whitaker-Azmitia, P. M. *Neuropsychopharmacology* 21, 2-8 (1999).
3. Rapport, M. M., Green, A. A., Page, I. *H. Science* 108, 329-330 (1948).
4. Tricklebank, M., Daly, E. *The serotonin system: History, Neuropharmacology and Pathology.* Academic Press, 2019.
5. Fuller, R. W., Perry, K. W., Molloy, B. B. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 193, 796-803, (1975).
6. Yue L., Huang H., Lin W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, e202407308 (1-13)

Magyar Kémikusok Lapja

2024. JÚNIUS

Lente Gábor: Statisztikai adatok a kémiaoktatás helyzetéről

Beszélgetés Kalmár Józseffel

Kémia a pórusokban

Keglevich Kristóf: Villachtól Bécsen át Salzburgig Paracelsus nyomában Ausztriában

Hargittai István, Hargittai Magdolna: Tudomány körüli séta Berlin–Buchban

Inzelt György: Mértékegység, amely egy folyó nevét viseli: a kelvin

Lente Gábor: Molekuláris mágnesek mesterséges intelligenciával



2024. OKTÓBER

Lente Gábor:

Nemzetközi Kémiai Diákolimpia Szaúd-Arábiában

Botlik Bence Béla: Elsőpró magyar győzelem a 7. Nemzetközi Kémiai Tornán

Szabó János Zoltán: Kémiatanítás és tehetséggondozás Kínában, egy nemzetközi középiskolában

Inzelt György: Henry és Dalton törvényei

Lente Gábor: DNS-tárolás à la Jurassic Park



2024. JÚLIUS–AUGUSZTUS

Lente Gábor: A molekuláris gépek robaja: kötetlen délelőtti csevegés Ben Feringa Nobel-díjas kémikussal

Inzelt György: A Clapeyron–Clausius- vagy Clausius–Clapeyron-egyenlet

Hargittai István: Paracelsus nyomában – Bitó László felfedezése

Silberer Vera: Delfti mesterek



2024. NOVEMBER

Lente Gábor: A reakcióérték általános definíciójáról

Inzelt György: A Raoult-törvény

Kutasi Csaba: Miért ráz a ruha? A textíliák elektrosztatikus feltöltődésének oka, hatása és a védekezés lehetőségei

Lente Gábor: Fentanil függés



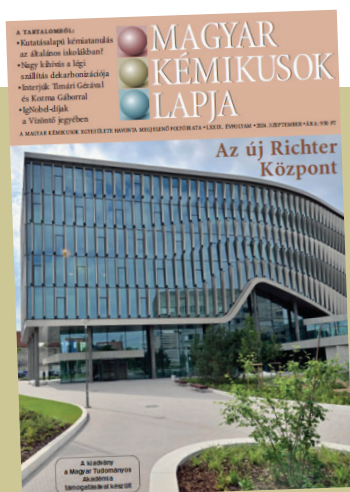
2024. SZEPTEMBER

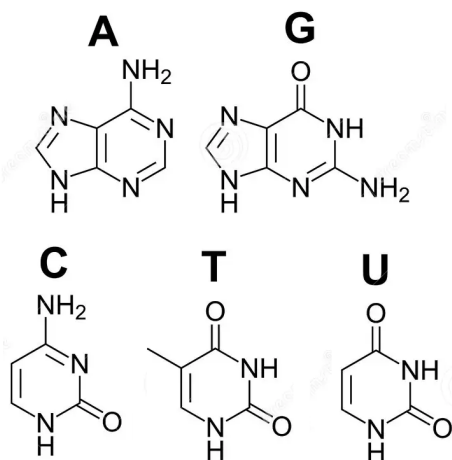
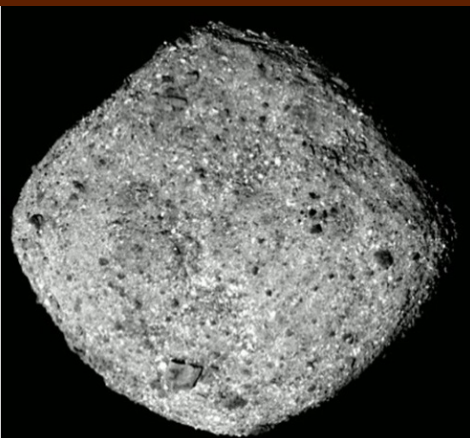
Szalay Luca, Borbás Réka, Füzesi István, Tóth Zoltán:

Kutatásalapú kémiatanulás az általános iskolákban?

Inzelt György: Donnan-egyensúly, Donnan-potenciál, Donnan-féle megoszlási hányados

Lente Gábor: Az eltűnt Nílus nyomában Oxigént fogyasztó galvánelemek a vérben
Tükrözött ciklodextrinek





N-Heterocycles	Benu (OREX-800044-101) nmol g ⁻¹	Murchison (CM2) ^b nmol g ⁻¹	Orgueil (C11) ^c nmol g ⁻¹	Ryugu (A0106) ^d nmol g ⁻¹
Canonical Nucleobases				
Uracil	0.90 ± 0.06	1.90 ± 0.04	0.24	0.10 ± 0.05
Thymine	0.57 ± 0.04	0.59 ± 0.04	n.r.	n.r.
Cytosine	0.31 ± 0.07	0.26 ± 0.01	n.r.	n.r.
Adenine	0.26 ± 0.12 ^e	0.90 ± 0.03	0.05	n.r.
Guanine	0.12 ± 0.07	4.3 ± 0.7	0.13	n.r.
Other Purines and Pyrimidines				
Purine	0.004 ± 0.002	0.033 ± 0.001	0.04	n.r.
Hypoxanthine	0.12 ± 0.05	1.12 ± 0.02	0.04	n.r.
Xanthine	0.40 ± 0.17	1.49 ± 0.09	<0.07	n.r.
Isoguanine	0.13 ± 0.04 ^e	0.62 ± 0.01	n.r.	n.r.
2-Aminopurine	n.d.	0.004 ± 0.001	n.r.	n.r.
8-Aminopurine	n.d.	0.23 ± 0.01	n.r.	n.r.
2,6-Diaminopurine (DAP) + 6,8-DAP ^f	0.17 ± 0.04	0.18 ± 0.01	<0.01	n.r.
1-Methyluracil	0.03 ± 0.01	0.06	n.r.	n.r.
6-Methyluracil	0.39 ± 0.04	0.36	n.r.	n.r.
Other N-Heterocycles				
Imidazole	tentative	16	n.r.	n.r.
2-Imidazole carboxylic acid	0.05 ± 0.01	0.21	n.r.	0.054
4-Imidazole carboxylic acid	0.13 ± 0.01	3.1	n.r.	0.15 ± 0.03
2-Methyl-1H-imidazole carboxylic acid	0.41 ± 0.05	n.r.	n.r.	n.r.
Picolinic acid	tentative	tentative	n.r.	n.r.
Nicotinic acid (vitamin B3)	0.43 ± 0.07	2.5	n.r.	0.40 ± 0.01
Isonicotinic acid	0.17 ± 0.04	1.2	n.r.	0.40 ± 0.16
2-Methylnicotinic acid	0.04 ± 0.01	n.r.	n.r.	n.r.
5-Methylnicotinic acid	0.12 ± 0.03	n.r.	n.r.	n.r.
6-Methylnicotinic acid	0.14 ± 0.03	n.r.	n.r.	n.r.
Sum all Purines (nmol g⁻¹)	1.2 ± 0.2	8.9 ± 0.7	~0.26	-
Sum all Pyrimidines (nmol g⁻¹)	2.2 ± 0.1	3.2 ± 0.1	~0.24	0.10 ± 0.05
Sum all N-Heterocycles (nmol g⁻¹)	4.9 ± 0.3	35 ± 1	~0.48	1.1 ± 0.2
Ratio (Purines/Pyrimidines)	0.55 ± 0.09	2.8 ± 0.2	~1.08	-

Abbreviations: n.r. = not reported; n.d. = not determined.

Glavin, D.P., Dworkin, J.P., Alexander, C.M.O. *et al Nat Astron* (2025).

<https://doi.org/10.1038/s41550-024-02472-9>

Nature Astronomy január 29, 2025

A Benu minták új elemzése nukleobázisok jelenlétét is kimutatta az aszteroidán.

A Benu aszteroida Földre visszajuttatott mintáit vizsgáló kutatók *Nature Astronomy* folyóirat 2025 januári számában részletes tanulmányt tettek közzé, a minták szervesanyag összetételének legfrissebb adatairól. (A korábbi eredményeket a magazin jelen számának 9. oldalán kezdődő írás ismertette.)

A szerzők kimutatták, hogy a Benu minták illékonyak, gazdagabbak, szénben, nitrogénben és ammóniában, mint a Ryugu aszteroida és a legtöbb meteorit mintái a számos aminosav

(köztük 14 a földi biológiában használt 20-ból), aminok, formaldehid, karbonsavak, policiklusos aromás szénhidrogének mellett, a DNS-ben és RNS-ben előforduló mind az öt nukleobázist a citozint, guanint, adenint, timin és uracilt is detektálták. Korábban az aminosavakban szinté gazdag anyagmintákban csak uracilt detektáltak.

Minden királis nem-fehérje aminosav racém vagy közel az volt, ami azt jelenti, hogy a földi élet balkezes kiralitása nem feltétlenül a becsapódások által szállított prebiotikus molekulák torzításának köszönhető. Ez a felfedezés arra utal, hogy az élet építőkövei gyakoribbak lehetnek az univerzumban, mint azt korábban gondolták.

Az aminosavak és más oldható szerves anyagok relatív mennyisége arra utal, hogy alacsony hőmérsékletű reakciók révén képződnek és módosulnak, esetleg NH₃-ban gazdag folyadékokban. A Benu szülőaszteroidája a külső Naprendszerben keletkezhetett, ahol az ammóniájég stabil volt.

A ¹⁵N izotóp dúsulása azt jelzi, hogy az ammónia és más N-tartalmú oldható molekulák hideg molekulafelhőben vagy a külső protoplanetáris korongban képződnek.

A táblázat az (OREX-800044-101) Benu mintában elemzéssel azonosított N-heterociklusokat tartalmazza összehasonlítva meteoritokkal és Ryugu aszteroida adataival.

Kémiai Panoráma

Kiadja az HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont
1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.

e-mail: panorama@kemiaipanorama.hu

ISSN 3058-101X (Online)

Honlap: www.kemiaipanorama.hu

Felelős kiadó és főszerkesztő: Pálinkás Gábor

Szerkesztők: Simonyi Miklós, Gózon Ákos



Tördelés, képszerkesztés: Szarka Bernadett

The image shows a large, tilted periodic table of elements. The elements are arranged in rows and columns, with their chemical symbols and atomic numbers visible. The table is partially obscured by the text and images above it. The elements shown include hydrogen (H), lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb), cesium (Cs), francium (Fr), beryllium (Be), magnesium (Mg), calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba), radium (Ra), scandium (Sc), titanium (Ti), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), gallium (Ga), germanium (Ge), arsenic (As), selenium (Se), bromine (Br), iodine (I), tellurium (Te), polonium (Po), boron (B), carbon (C), nitrogen (N), oxygen (O), aluminum (Al), silicon (Si), phosphorus (P), sulfur (S), chlorine (Cl), argon (Ar), potassium (K), calcium (Ca), scandium (Sc), titanium (Ti), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), gallium (Ga), germanium (Ge), arsenic (As), selenium (Se), bromine (Br), krypton (Kr), rubidium (Rb), strontium (Sr), yttrium (Y), zirconium (Zr), niobium (Nb), molybdenum (Mo), technetium (Tc), ruthenium (Ru), rhodium (Rh), palladium (Pd), silver (Ag), cadmium (Cd), indium (In), tin (Sn), antimony (Sb), tellurium (Te), xenon (Xe), barium (Ba), lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutetium (Lu), hafnium (Hf), tantalum (Ta), tungsten (W), rhenium (Re), osmium (Os), iridium (Ir), platinum (Pt), gold (Au), mercury (Hg), thallium (Tl), lead (Pb), bismuth (Bi), polonium (Po), astatine (At), francium (Fr), radium (Ra), actinium (Ac), thorium (Th), protactinium (Pa), uranium (U), neptunium (Np), plutonium (Pu), americium (Am), curium (Cm), berkelium (Bk), californium (Cf), einsteinium (Es), fermium (Fm), mendelevium (Md), nobelium (No), livermorium (Lv), tennessine (Ts), oganesson (Og).