

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

122. ÉVFOLYAM, 2016

1

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata
A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei
Magyar Kémiai Folyóirat 122. évfolyam, 1. szám 1-52. oldal, 2016

Útmutatás szerzőknek

A Magyar Kémiai Folyóirat fő feladata egyrészt a magyar kémiai szaknyelv folyamatos ápolása, s a kémiai tudomány fejlődéséhez, az aktuális tudományos újdonságokhoz alkalmazása, egyidejűleg a minél teljesebb körű szakmai információ-csere késedelem nélkül biztosítása, s az, hogy magas szakmai színvonalon tegye hozzáférhetővé az érdeklődők számára a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő tudományos kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémiai tudományok világszerte bekövetkező fejlődését, változását, a kémia legfrissebb vívmányait, alkalmazásait, az érdeklődés gyújtópontjába kerülő területeit, másrészt, hogy segítséget nyújtson következő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismeréséhez, a kémiai ismeretek, fogalmak szakmailag helyes és pontos magyar nyelvű kifejezéseinek megtanulásához.

A Magyar Kémiai Folyóirat negyedévenként jelenik meg. Eredeti magyarnyelvű közleményeket – az alább megadott, szigorúan korlátozott terjedelemben, a nemzetközi tudományos folyóiratok átlagos színvonalát elérő munkák esetén – jelentet meg, előnybe részesítve fiatal kutatók első önálló közleményeit. Összefoglaló cikkeket közöl (felkérés alapján) hazai kiemelkedő teljesítményű kutatóműhelyek hosszabb idő alatt elért eredményeiről, hazai nemzetközi konferenciákról, a nemzetközi érdeklődés gyújtópontjába került kutatási területekről, bemutató a friss eredményeket, fejlődési irányokat, s ha van, a hazai hozzájárulást, külföldön élő, sikeres magyar származású vegyész-kutatók munkájáról, a szomszédos országokban, határainkon kívül működő magyar kémikusok közzétételre érdemes tudományos eredményeiről. Helyet kapnak a folyóiratban könyvismertetések, kémiai és rokontárgyú kiadványokról. Külön rovatként közli a korábban már a Magyar Kémiai Folyóirat-ba beolvasztott Kémiai Közlemények profiljából átvéve akadémiai székfoglalók, MTA doktora címért megvédett értekezések és PhD-dolgozatok összefoglalóit és akadémiai fórumokon elhangzott egyes előadások rövidített változatát. Idegen nyelven már közzétett cikkek másod-közlését a folyóirat nem vállalja. Terjedelem túllépést csak a szerkesztőbizottság hozzájárulásával, a többlet terjedeleme megváltása ellenében fogad el.

Az egyes közlemény-fajták térítésmentesen, szerkesztőbizottsági hozzájárulás nélkül kitölthető terjedelme (nyomtatott oldalak):

1. Összefoglaló közlemények a) jelentős, aktuális kutatási terület legújabb nemzetközi eredményeiről: max. 8 + 1 oldal angol nyelvű kivonat, b) kiemelkedő hazai kutatóhelyek újabb eredményeiről, ill. c) külföldön alkotó magyar származású kiemelkedő elismertségű kutatók munkásságáról: max. 6 + 1 oldal angol nyelvű kivonat.
2. Eredeti közlemények: új tudományos eredményeket bemutató, lektorált magyar nyelvű közlemények: max. 4 + 1 oldal angol nyelvű kivonat. Előnyt élveznek fiatal kutatók (pl. kiemelkedő PhD értekezések összefoglalója) és határon túli magyar kutatók munkái.
3. A "Kémiai Közlemények" rovatban a) Akadémiai székfoglaló előadások rövidítve és b) MTA Doktora védések anyagának összefoglalói: max. 4-4, továbbá c) a Szerk. Bizottság, vagy az MTA Kémiai Tud. Osztálya által kiválasztott és az Osztály szervezésében elhangzott előadás összefoglalója: max. 2 oldal + féloldalas angol nyelvű kivonat.
4. Könyvismertetés: max. fél oldal.

A megadott maximális terjedelemtől túllépéséhez esetenként a Szerkesztő Bizottság – a költség-többlet szerző általi megtérítése ellenében – hozzájárulhat.

A kézirat elkészítését segítő mintafajlt, valamint a részletes formai követelményeket a folyóirat honlapján találja meg:

Magyar Kémiai Folyóirat
HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY
és
MTA Kémiai Közlemények

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja
Megindította Than Károly 1895-ben

Főszerkesztő: Sohár Pál

A szerkesztőbizottság tagjai:

Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,
Keglevich György, Szilágyi László, Wölfling János

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Nagy Tibor Zsigmond

TARTALOMJEGYZÉK

In memoriam Pallos László 3

ELŐADÁSOK

Iván Béla: Makromolekuláris építézet funkciók
polimerekkel 5

KÖZLEMÉNYEK

Bárány Sándor, Manilo Maryna, Szalai Adrienn:
Többfalú szén nanocsövek elektrokinetikai potenciálja
és szuszpenzióinak állandósága elektrolit oldatokban
..... 13

Gyevi-Nagy László, Tasi Gyula: Szimmetria és
vektoralgebra..... 19

PhD ÖSSZEFOGALÓK

Bordácsné Bocz Katalin: Környezetbarát égésgátolt
polimer kompozitok fejlesztése 25

Kelemen Zsolt, Nyulászi László: Karbének szerepe
molekulák reaktivitásának megváltoztatásában:
szerkezet, előállítás – molekulahangolás 31

Szabó Tamás, Huszthy Péter: Foszfor heteroatomot
tartalmazó koronaéterek szintézise és molekuláris
felismerése 36

CONTENTS

In memoriam László Pallos 3

LECTURES

Béla Iván: Macromolecular architecture with
functional polymers... 5

PAPERS

Sándor Bárány, Manilo Maryna, Adrienn Szalai:
Electrokinetic potential and stability of multiwalled
carbon nanotubes suspensions in electrolyte solutions
..... 13

László Gyevi-Nagy, Gyula Tasi: Symmetry and vector
algebra..... 19

PhD SUMMARIES

Katalin Bordácsné Bocz: Development of
environmentally friendly flame retarded polymer
composites..... 25

Zsolt Kelemen, László Nyulászi: Adduct formation by
carbenes: structure and preparation – molecular tuning
..... 31

Tamás Szabó, Péter Huszthy: Synthesis and molecular
recognition of crown ethers containing a phosphorus
heteroatom..... 36

INTERJÚ

Szent-Györgyi Albert: Elveszette a 20. században
..... 43

INTERVIEW

Albert Szent-Györgyi: Lost in the twentieth Century
..... 43

KÖNYVISMERTETÉS

*Sohár Pál: A gyógyszerkutatás műszeres
módszerei*..... 51

BOOK REVIEWS

Pál Sohár: Instrumental methods of drug discovery
..... 51

In memoriam Pallos László*

*„Az olyan ember, ki dicséretes
emlékezetet hágy maga után,
tovább él magánál.”*

Böltességnék könyve (Landerer, 1774)



Pallos László
1929-2016

A magyar vegyész-társadalom ismét szegényebb lett egy nagyszerű szerves szintetikus kémikussal, a magyar gyógyszeripar emblematisz személyiségeivel, egy bölcs, megfontolt, jószívű és jó kedélyű, szeretetreméltó emberrel. Nyolcvanhét éves korában elhunyt dr. Pallos László gyémántokleveles vegyészmérnök, állami díjas műegyetemi címzetes egyetemi tanár, az EGYT Gyógyszervegyészeti gyár egykori tudományos igazgatója. E sorok írója személyében egyetemi oktatóját, munkahelyi előljáróját és legkedvesebb barátainak egyikét gyászolja.

Gyászolja öt nagy családját, hűséges, odaadó felesége, nyolc gyermeke, huszonhat unokája és tizenhat dédunokája. „Ki gyermeket nevel, az a hon iránt szent kötelességet teljesít” – írja Kölcsey. Csak nagyon kevesek mondhatják magukról, hogy eme szent kötelességüknek hozzá hasonlóan tettek volna eleget. Olyan években nevelte fel gyermekeit, s adott valamennyiük kezébe egyetemi diplomát, amikor a pusztán megélhetés is gondot okozott az átlagembernek. Mélyen hívő, vallásos ember volt, aki ezt mindenkor nyíltan megvallotta, vállalva az ezzel évtizedeken át együtt járó hátrányokat, méltánytalanságokat, sőt üldözést, s ismételtén a létbizonytalanságot.

Pedagógus családból származott, édesanyja tanítónő, édesapja tanár volt, talán ez is magyarázza, hogy ő maga is kiváló oktató volt, türelmes, segítőkész, tanítványaihoz szeretettel és empátiával közeledve, a néha elkerülhetetlen konfliktusokat elnéző humorral, megértéssel oldva nyerte el a hallgatók tiszteletét és rokonszenvét.

A budapesti Piarista Gimnáziumban érettségizett 1947-ben, kitűnő eredménnyel. Gimnazistaként latin nyelvből országos tanulmányi versenyt nyert. A BME-n szerzett vegyészmérnöki diplomát 1951-ben. Ugyanitt, a Szerves Kémiai Tanszéken tanársegéd 1952 és 1960 között. Az a megtiszteltetés éri, hogy meghívást kap Zemplén Gézától a Zemplén-labortóriumba, s ennek jeleként saját kulcsot a laborhoz. 1960-tól az EGYT egyik kutatólaboratóriumának vezetője, de félállásban továbbra is a BME tanársegéde marad. A gyárban szintetikus gyógyszerek fejlesztése a feladata. Kutatási eredményei tucatnyi gyógyszeralapanyag gyártását tették lehetővé. A legnagyobb szakmai és erkölcsi sikert munkatársaival a Halidor nevű gyógyszer kifejlesztésével érik el, amelyért 1985-ben Állami Díjat kaptak. Vezetésével az EGYT-nek ugyancsak igen nagy piaci sikert hozó Dopegyt nevű vérnyomáscsökkentő előállítására független szabadalmi eljárást és gyártási technológiát dolgoztak ki. Kutatási eredményeit 80 alapszabadalom és több száz külföldi szabadalom dokumentálja.

1976 és 1979 között a Gyógynövénykutató Intézet tudományos igazgatóhelyettese, majd 1979-től nyugdíjba vonulásáig az EGIS Gyógyszergyár tudományos igazgatója. Kandidátusi fokozatot 1965-ben szerzett. 1975-ben címzetes egyetemi docensi, 1981-ben címzetes egyetemi tanári kinevezést kapott. 1979-ben elnyerte a Kémiai Tudományok Doktora fokozatot.

Több tucat tudományos publikáció, egyetemi jegyzetek és könyvfejezetek társszerzője. Az MTA Flavanoid Munkabizottságának elnöke, a Kémiai Tudományok Osztálya tanácskozó tagja volt. Tagja és hazai képviselője volt az European Federation for Medicinal Chemistry Committee-nak. A Magyar Kémikusok Egyesülete Szerves és Gyógyszerkémiai Szakosztályának elnöke, az egyesület elnökségi tagja és elnökhelyettese volt. Kiváló feltaláló kitüntetések között, egy ízben bronz- és háromszor is arany-fokozatot. Számos más elismerés mellett, 2009-ben neki ítéltek a Magyar Gyógyszerkutatásért Díjat.

Nem volt könnyű elérnie a korántsem hiánytalanul felsorolt kiemelkedő tudományos eredményeket. A nagy család eltartása, gyermekeinek felnevelése és diplomához juttatása önmagában is embert próbáló feladat volt, különösen a diktatúra éveiben és a hívő emberként őt érő méltánytalanságok, hátrányos megkülönböztetések éveiben. Többszöri kényszerű munkahely-változtatásai háttérben leplezetten, vagy volt, amikor kimondva is „klerikális reakciók”-ként megbélyegzése állott. A megpróbáltatások idején legfőbb támasza és segítője kedves, minden áldozatra kész felesége, Mária volt. 1952-ben kötöttek házasságot és Mária az első gyermekük megszületéséig munkatársa volt a Műegyetem Szerves Kémia Tanszékén. Mária szinte hihetetlen energiával, fáradtságot, nehézségeket nem

* Sohár Pál temetésén elhangzott búcsúztatója

ismerve nevelte gyermekeiket és teremtette meg férjének azt a szerető, biztonságot nyújtó családi környezetet, amely erőt és energiát adott az eredményes, sikeres szakmai munkához és a nehézségek, megpróbáltatások elviseléséhez.

A kitűnő latinoshoz szólva latin közmondást idézek: Divelli a coro, reseat durissima, amico: Legkeserűbb élmény elválni drága baráttól. Drága barátom! Ott fenn a fellegek

birodalmában, egy csillag-laboratóriumban, kémikusi tudásod legjavát sorompóba állítva dolgozz ki, fejlessz egy távozásod fölött érzett szomorúságunkat enyhítő elixirt, hogy családod, barátaid, egykori kollégáid és tisztelőid számára könnyítsd meg a gyász napjait. Addig csak Quintilianus szavaiban bízhatunk: A legigazabb fájdalmat is enyhíti az idő!

Isten veled Lacikám, drága barátom! Nyugodj békében!

Makromolekuláris építészet funkciós polimerekkel*

IVÁN Béla**

*Polimer Kémiai Kutatócsoport, Anyag- és Környezetkémiai Intézet,
MTA Természettudományi Kutatóközpont, 1117 Budapest, Magyar tudósok krt. 2.*

AJÁNLÁS

Ajánlom a székfoglaló előadást és ezt a közleményt tiszta szívemből feleségemnek, Varga Irénnek.

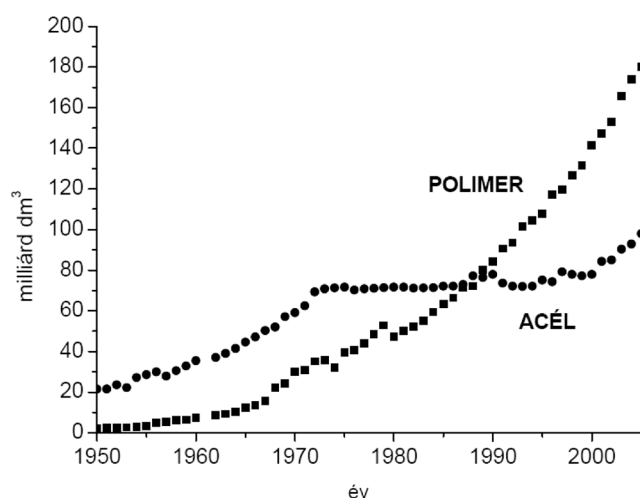
A 20. században az emberiség történetében megjelent egy új, napjainkban már igen nagy mennyiségben gyártott és széles körben használt anyagfajta, a szintetikus polimerek és néhány természetes makromolekuláris anyag (pl. cellulóz) feldolgozásával nyert műanyagok. Az emberiség történetének egyik felosztása annak alapján történik, hogy mely anyagok játszottak meghatározó szerepet az adott korban. Tekintettel a polimerekből nyert műanyagok korunkban betöltött döntő szerepére mind mindennapjainkban, mind pedig a gazdaságban, egyre szélesebb körben nevezik napjainkat *polimer korszaknak*.¹⁻³ Így tehát az 1. ábrán látható beosztás szerint a 20. század közepétől, azaz a polimerek tömegszerű termelésének nagyarányú növekedése megindulásától polimer korszakról beszélhetünk. Alátámasztja ezt a 2. ábra, melyen az látható, hogy míg az 1970-es évek elejétől a vaskorszak alapanyagának számító nyersacél világtermelése gyakorlatilag stagnál, a polimerek (műanyagok) termelése exponenciálisan növekszik, és napjainkra már meghaladja a 300 millió tonna/év mennyiséget.

- i. e. 4000-ig	KŐKORSZAK
i. e. 4000 - 3000	RÉZKORSZAK
i. e. 3000 - 800	BRONZKORSZAK
i. e. 800 - 20. század közepe	VASKORSZAK
20. század közepe -	POLIMER KORSZAK

1. Ábra. Az emberiség korszakai a meghatározó alkalmazott anyagok alapján.

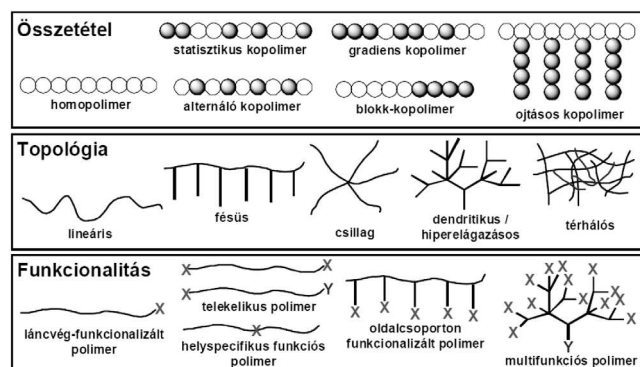
Gyakorlatilag a mindennapi élet és a gazdaság minden területén találkozunk polimerekből készült termékekkel. A naponta használt eszközeink, használati tárgyaink (pl. cipők, ruhák, csomagolóeszközök, sporteszközök stb.) mellett a gyógyászat és egészségügy, az elektronikai és informatikai ipar, az energetika, közlekedési eszközök, környezetvédelem, építőipar stb. egyre növekvő mértékben használnak polimerekből készült anyagokat. A polimerek sikerüket amellet, hogy olcsón előállíthatók, könnyűek, vagyis a fémekénél kevesebb energia szükséges a mozgatásukhoz, a tulajdonságuk széles skálán történő megválasztása lehetőségének köszönhetik, ugyanis a makromolekulák kémiai szerkezetétől függően a fizikai tulajdonságok választéka az egészen lágy anyagoktól (pl. kontaktlencsék) a rugalmas (gumiszerű) anyagokon át a szuperkemény műanyagokig (pl. golyóálló mellények) terjed. Mindez annak köszönhető, hogy a polimereket

felépítő kismolekulájú szerkezeti egységek (monomer egységek) igen sokféle variációja áll rendelkezésre, azaz nemcsak homopolimerek, de többféle monomer egységből felépülő kopolimerek sokasága nyerhető megfelelően választott monomerek kopolimerizációjával.



2. Ábra. A polimerek és a nyersacél termelésének alakulása a 20. század közepétől.

Ezt mutatja a 3. ábra felső harmada, amely összetétel szerint mutatja a különböző lehetőségeket. Nemcsak az összetétellel befolyásolható azonban a polimerek tulajdonsága, hanem – hasonlóan a biomakromolekulákhoz (pl. DNS, RNS, fehérjék) – fontos szerepet játszik a makromolekula térbeli felépítése (topológiája) is.⁴ A lineáris polimerek mellett többféle elágazásos makromolekuláris szerkezet (pl. fésűs, csillag, dendritikus/hiperelágazásos és térhálós polimerek) is fontos gyakorlati szerepre tett szert az elmúlt évtizedekben.



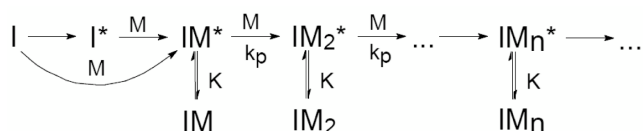
3. Ábra. Főbb makromolekuláris szerkezetek.

* A közlemény Iván Béla, az MTA levelező tagja 2013. október 15-én tartott akadémiai székfoglaló előadásának szerkesztett változata.

** e-mail: ivan.bela@ttk.mta.hu

A polimer kémia kezdetétől mindig nagy volt az érdeklődés a funkciós csoportokkal rendelkező szintetikus makromolekulák iránt. A szintetikus polimer kémiai kutatások egyik legnagyobb kihívása ugyanis olyan makromolekulák előállítása, amelyek jól meghatározott átlagos molekulatömeggel, szűk molekulatömeg-eloszlással, továbbá megfelelő számú funkciós csoporttal, különösen láncvégi reaktív csoportokkal rendelkeznek. Az ilyen, azaz jól definiált szerkezetű funkciós polimerek ugyanis lehetőséget kínálnak arra, hogy mintegy építőelemként alkalmazva ezeket, megfelelően megválasztott reakcióik révén eddig nem ismert, teljesen új szerkezetű és tulajdonságú makromolekulás anyagokat állíthassunk elő. Az ilyen folyamatok kivitelezése során figyelembe kell azonban venni, hogy szemben a kismolekulájú anyagokkal, a makromolekulákhoz kapcsolódó reaktív csoportok koncentrációja akár oldatban, akár ömledékben rendkívül kicsi. Emiatt csak kvantitatív vagy közel kvantitatív, nagy reaktivitású láncvégi funkcionálisítással rendelkező lineáris polimerek alkalmasak „makromolekulás építész” céljára. Elágazásos polimerek esetében pedig jól meghatározott számú funkciós csoport nyújt lehetőséget arra, hogy makromolekulás reagensként alkalmazva ezeket, előre tervezett szerkezetű új anyagok építőelemeiként jöhessenek szóba.

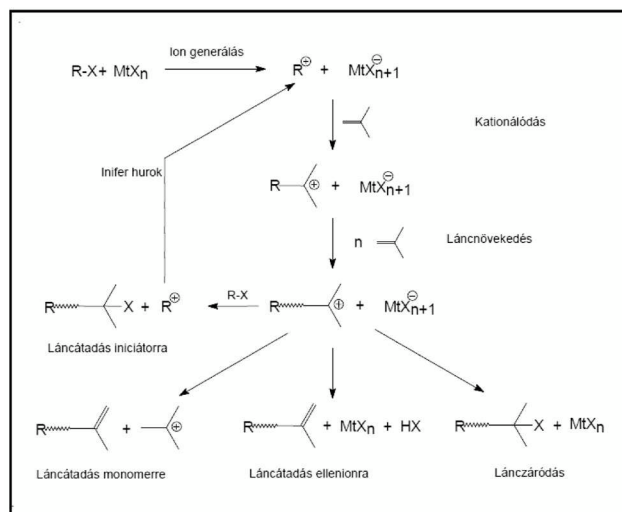
A jól definiált szerkezetű polimerek szintézisére elsősorban a kváziélő polimerizációs folyamatok^{5,6} nyújtanak lehetőséget. Az irreverzibilis láncletörési lépésekkel, azaz lánczáródással és/vagy láncátadással zajló láncpolimerizáció valamint a lépcsős polimerizáció gyakorlatilag egyáltalán nem nyújt lehetőséget a fentebb említett kritériumoknak megfelelő makromolekulák szintézisére. Ideális élő polimerizációban csak iniciálás és láncnövekedés történik, míg a kváziélő polimerizációs folyamatokban a láncletörés reverzibilis, vagyis az ilyen típusú polimerizáció során dinamikus kémiai egyensúly áll fenn monomerrel reagálni képes növekvő (élő) és növekedésre nem képes (nem élő) polimer láncok között.⁶ Ennek általános sémáját mutatja a 4. ábra. Meg kell említeni, hogy ha az ezen az ábrán feltüntetett polimerizációs folyamat egyensúly lezajlása nélkül, azaz csak iniciálást követő láncnövekedéssel zajlik, akkor ideális élő polimerizációról beszélünk. Az itt látható reakciósema alapján nem nehéz elképzelni, hogy jól megválasztott reakciókkal mind az élő, mind pedig a monomerrel reagálni nem képes, de más folyamatokban reaktív láncvéggel rendelkező polimerek láncvégi funkcionálisálására lehetőségek kínálkoznak. A kváziélő polimerizációs mechanizmussal zajló polimerizációs folyamatok tehát jó lehetőséget kínálnak a legkülönbözőbb topológiájú makromolekulák előállítására és funkcionálisására.



4. Ábra. A kváziélő polimerizáció általános sémája (I: iniciátor, M: monomer, IM_n^* : monomerrel reagálni képes élő polimer, IM_n : monomerrel reagálni nem képes polimer, k_p : láncnövekedés sebességi állandója, K: egyensúlyi állandó).

Jól tükröződnek az irreverzibilis láncletörési folyamatok bekövetkeztével zajló láncpolimerizációs folyamatok

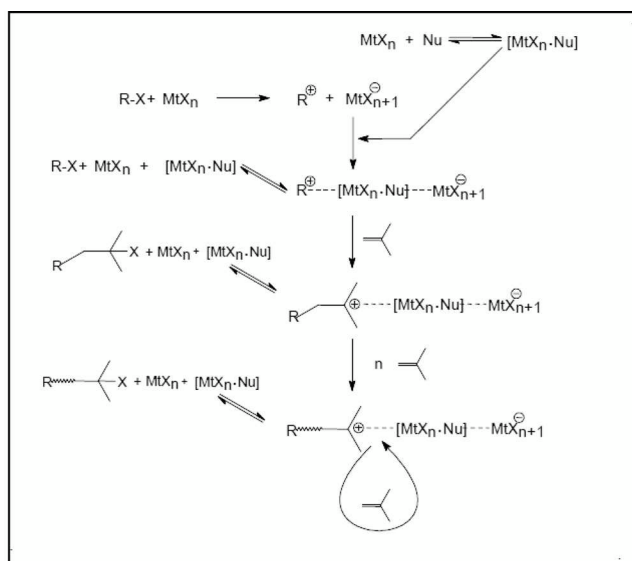
korlátai jól definiált funkcionálisítással rendelkező polimerek előállítására az 5. ábrán, amely az izobutilén karbokationos polimerizációjának a mechanizmusát mutatja. Az iniciálást és láncnövekedést követően a terminális karbokationok ionkollapszus révén lánczáródási, míg β -proton eliminációval láncátadási folyamatban vesznek részt.⁵ Előfordul továbbá Wagner-Meerwein átrendeződéssel láncvégi és azt követő láncmenti karbokationos izomerizáció is. A láncátadás mind exo-, mind pedig endo-olefin láncvéget eredményezhet. Nem egy esetben iniciátorra történő láncátadással is számolni kell.^{5,8} Mindezek következtében különféle szerkezetű láncvégekkel rendelkező polimerek elegyét kapjuk. A legtöbb karbokationos polimerizációban a β -proton eliminációval zajló láncátadás a meghatározó láncletörési lépés, így ennek a kiküszöbölésével lehet kváziélő karbokationos polimerizációhoz jutni. Ezt azzal sikerült elérni, hogy a polimerizációs közegbe valamilyen nukleofil anyagot adva a polimerizáció szokásos hőmérsékletein nem tapasztalható láncátadás. Ekkor, azaz nukleofil vegyületek (pl. észterek, éterek, DMSO, DMF, piridinek stb.) jelenlétében a polimerizáció kinetikája követi a kváziélő polimerizáció általános mechanizmusa alapján várható időbeli lefutást, azaz elsőrendű monomer fogyást, továbbá a számátlag polimerizáció fok konverzióval egyenes arányban történő növekedése és szűk molekulatömeg-eloszlású (MWD) polimerek képződése figyelhető meg.^{5,9-11} Az eddig rendelkezésre álló eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a polimerizáció Lewis-sav katalizátora komplexet képez a nukleofil vegyületekkel, és ezek hatnak kölcsön az erősen elektrofil karbokationnal, ami egyúttal meggátolja a β -proton eliminációt.¹¹ Ugyanakkor élő (növekvő) és halogénnel terminált polimer láncok vannak egyensúlyban egymással. Ezt a folyamatot mutatja a 6. ábra.



5. Ábra. A karbokationos polimerizáció elemi lépései (R-X: halogénvegyület, MtX_n : Lewis-sav, pl. $AlCl_3$, BCl_3 , $TiCl_4$, $SnCl_4$ stb.).

Mint azt a napjainkban folyó kutatások néhány kiragadott példája is mutatja, igen intenzív kutatások folynak jelenleg is láncvégi funkciós csoporttal rendelkező poliizobutilén (PIB) előállítására terén.¹²⁻¹⁶ A funkciós poliizobutilén iránti széleskörű érdeklődés nem véletlen, tekintettel a polimer lánc teljesen telített szerkezetére és ebből eredő, a polimerek körében is kiemelkedő egyes tulajdonságaira. A kizárólag csak karbokationos polimerizációval előállítható PIB homopolimer ugyanis kiváló gázzáró képességgel

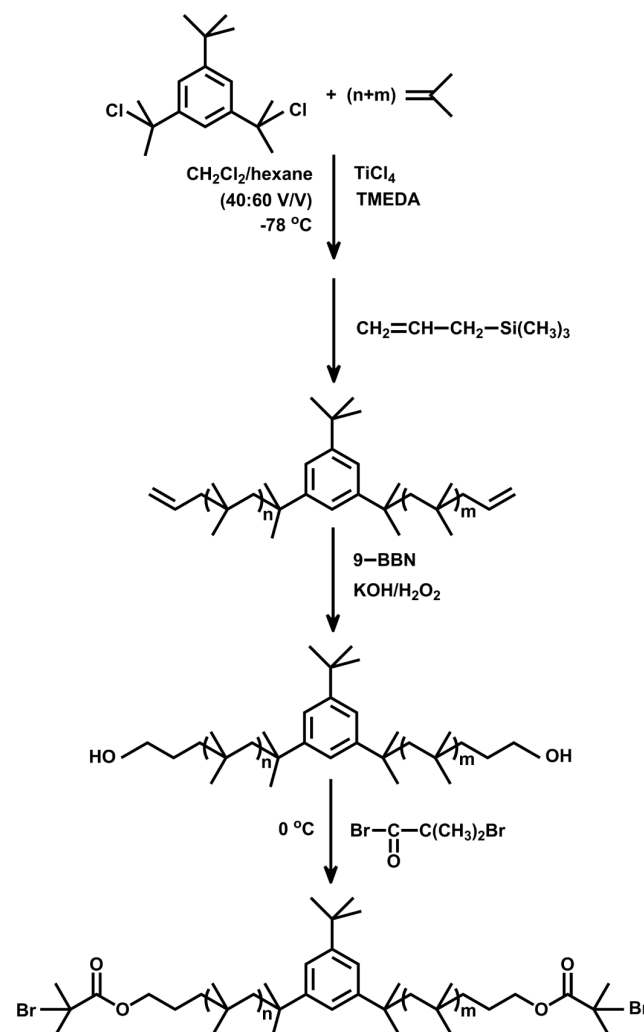
rendelkezik, így a tömlő nélküli gumik belső borításának gyakorlatilag egyeduralgó anyaga. Ezen kívül saválló, lúgálló, kémiai, hő- és oxidatív stabilitása kiváló, továbbá egy már régóta a gyógyászatban is használt biokompatibilis anyag, többek között komponense a gyógyszerkibocsátó szívkoszorú ért stentek bevonatának.¹⁷ A 6. ábráról az tűnik ki, hogy láncvégi funkcionálisra az izobutilén kvázielő polimerizációjával két lehetőség is adódik. Az egyik a polimerizáció megállítása (kvencselése) után képződő láncvégi tercier szénatomhoz kapcsolódó halogén (ez szinte kizárólag minding klór) szerkezet kvantitatív átalakítása, pl. kettős kötésű láncvég létrehozása HCl eliminációval.^{5,18} A másik lehetőség a polimer kipreparálása nélkül, azaz *in situ*, a reaktív karbokationnal történő reakcióval funkciós csoport létrehozása. Az első ilyen sikeres láncvégi funkcionális reakció a kvázielő polimerizáció történetében a ma már széles körben alkalmazott, alliltrimetil-szilánnal lezajló kvantitatív allilálás volt,¹⁹ amely lehetőséget kínál hidrobórással hidroxil csoport,¹⁹ majd annak észterezésével egyéb csoportok, például kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció iniciálására képes 2-bromoizobutirát csoport^{20,21} kialakítására. Ezt a folyamatot mutatja bifunkciós iniciátor alkalmazásával a 7. ábra. Az így létrejövő, mindkét végén funkciós csoporttal rendelkező, azaz telekelikus PIB-ek alkalmas építőelemei lehetnek számos új, eddig még elő nem állított makromolekuláris struktúrának.



6. Ábra. A kvázielő karbokationos polimerizáció folyamata (R-X: halogénvegyület, Nu: nukleofil vegyület, MtX_n : Lewis-sav, pl. $AlCl_3$, BCl_3 , $TiCl_4$, $SnCl_4$ stb.).

A polimerek, így a PIB láncvégi kettős kötésének reakciói közül azok jöhetnek csak szóba, amelyek kvantitatív átalakulást eredményeznek, és csak egyféle szerkezetű láncvég képződik. Az ennél kisebb láncvégi funkcionális, különösen a telekelikus polimerek esetében, nem teszi ugyanis lehetővé további alkalmazásukat. Ismert például, hogy az ózon kvantitatív módon reagál a kettős kötésekkel, azonban többféle termék képződhet a képződő ozonid bomlása során. Sikertől olyan reakciókörülményeket kidolgoznunk, amely kvantitatíven ozonidot, majd ezt követő termikus bontással karboxil csoportot eredményez. Ez a folyamat látható az egyes anyagok 1H -NMR spektrumának a bemutatásával a 8. ábrán. Jól kivethető ezen az ábrán, hogy mind a kettős kötések, mind pedig az ennek ozonolízisével

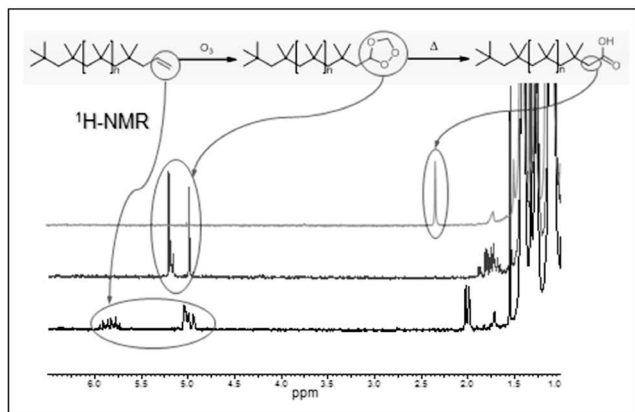
kapott PIB-ozonidok teljes mértékben átalakulnak az egyes reakciólépések során. Meg szeretném jegyezni, hogy ennek, a BASF céggel együttműködésben végzett kutatásnak az eredményei világszerte szabadalmazásra kerültek.²² Azt is érdemes megjegyezni, hogy ez egy igen tiszta folyamat, melynek során egyrészt elhanyagolható mennyiségű és könnyen eltávolítható melléktermék képződik, továbbá ez az ozonolízis reakció kielégíti a Nobel-díjas K. B. Sharpless és munkatársai által bevezetett „click”-kémia²³ fogalmának a követelményeit is. Kvantitatív láncvégi funkcionális történik abban az esetben is, ha 1,1-difenil-etenil kvencseljük az élő PIB láncokat. Ekkor 1,1-difenil-etenil végcsoport alakul ki,²⁴ amelynek lítiálása élő anionos polimerizációra alkalmas makroiniciátort,²⁵⁻²⁷ ozonolízise pedig az allil-végű PIB-hez hasonlóan karboxil végcsoportot eredményez.²²



7. Ábra. Makromolekuláris építészetre alkalmas telekelikus poliizobutilén szintézise izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációjával és azt követő láncvégi funkcionális allil végcsoport *in situ* allilálás alliltrimetil-szilánnal, hidroxil-telekelikus PIB ennek hidrobórással 9-BBN-nel, 2-bromoizobutirát-végű PIB makroiniciátor észterezéssel.

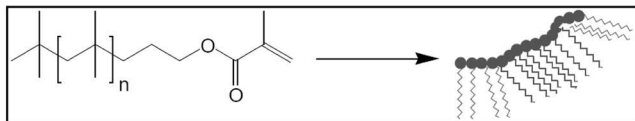
Kétségtelen, hogy a legnagyobb érdeklődést kiváltó, láncvégi funkcionális PIB a hidroxil végcsoportot tartalmazó polimer. Hidroxil-telekelikus PIB-et diizocianátokkal reagáltatva speciális poliuretánok^{28,29} nyerhetők, amelyek iránt – elsősorban biokompati-

bilitásuknak köszönhetően – igen megnőtt az érdeklődés az utóbbi időben (lásd pl. ref. 30-32). A hidroxil végű PIB-et metakrilil-kloriddal észterezve polimerizációs reakciókban részt venni képes metakrilát-telekelikus PIB makromonomer nyerhető.²⁰ Ez utóbbi, mint azt majd a későbbiekben látni



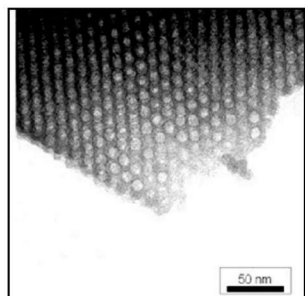
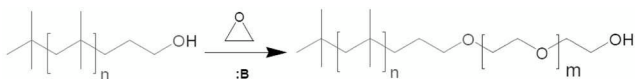
8. Ábra. Az allil-végű poliizobutilén ozonolízisével képződő PIB-ozonid, majd ennek termolízisével kapott karboxil-végű PIB ¹H-NMR spektruma.

fogjuk, egy egészen új és különleges anyagtypus, az amfifil kotérhálók egyik fontos összetevője lesz. Abban az esetben, ha monofunkciós metakrilát végű PIB-et állítunk elő, majd ezt homopolimerizáljuk, olyan polimakromonomereket kapunk, amelyek polimetakrilát főláncának minden második szénatomjához egy PIB lánc kapcsolódik,³³ amely egy különleges, úgynevezett fésűs polimernek számít (9. ábra).



9. Ábra. Poli(poliizobutilén-metakrilát) előállítása metakrilát-végű poliizobutilén homopolimerizációjával.

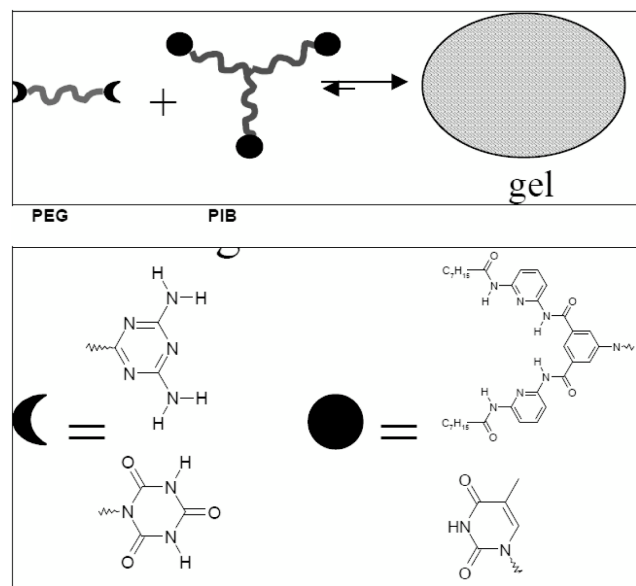
A hidroxil-végű polimer, így a PIB-OH is alkalmas makromolekuláris iniciátorként funkcionálni, és valamely másik monomer polimerizációjával blokk-kopolimerek nyerhetők. Etilén-oxidot polimerizálva poli(izobutilén-*b*-etilén-oxid) (PIB-*b*-PEO) amfifil karakterű blokk-kopolimer képződik.³⁴ Ez a blokk-kopolimer képes igen kisméretű, szűk méreteloszlású és nagyfokú önrendeződésre képes



10. Ábra. A PIB-*b*-PEO blokk-kopolimer előállítása (felső), és az ebből képződött micellákat nanotemplátként alkalmazva létrejött nanopórusos szilícium-dioxid TEM felvétele (alsó).

micellákat létrehozni poláros (vizes, alkoholos) közegben. Ez az önszerveződő rendszer nanotemplátként alkalmazható rendezett szerkezetű, nanopórusos SiO₂ és TiO₂ előállítására.³⁴ A 10. ábra mutatja az így kapott, nanopórusos szilícium-dioxid transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételét, ami jól mutatja a kiindulási PIB-*b*-PEO blokk-kopolimerekből felépülő micellák szabályos elrendeződését is.

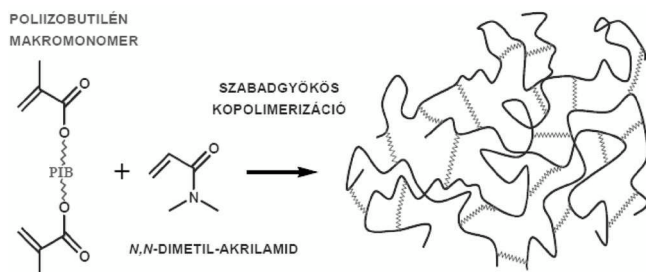
Abban az esetben, ha trifunkciós iniciátorral végezzük az izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációját, akkor háromágú telekelikus csillag polimer képződik. Háromágú hidroxil-telekelikus PIB-et diizocianát jelenlétében poli(etilén-glikollal) (PEG) reagáltatva olyan polimer kotérháló jön létre, amelyet két közismerten biokompatibilis polimer, a PIB és a PEG alkot.²⁹ Ha a hidroxil csoportokat a PIB-ben és a PEG-ben olyan csoportokká alakítjuk, amelyek egymással erős hidrogénhidat képesek létrehozni, akkor egy különleges, termikusan reverzibilis, szupramolekuláris amfifil kotérháló (gél) képződik.³⁵ A polimer láncok végére kapcsolt hidrogénhidat kialakítani képes csoportokat és a gélképződést mutatja a 11. ábra. Mágneses vas-oxid részecskéket keverve ebbe a gélbe, egy az alakját mágneses térben könnyen változtatni képes, úgynevezett magneto-reszponzív szupramolekuláris gél jön létre.³⁵



11. Ábra. A telekelikus háromágú PIB és lineáris PEG összekapcsolódásával létrejövő szupramolekuláris gél (felső), és a hidrogénhidak kialakítására képes végcsoportok szerkezete (alsó).

A telekelikus makromonomerek lehetőséget kínálnak egy korábban csak elenyészően csekély példát felmutató, napjainkban azonban már világszerte intenzíven kutatott anyagfajta, az úgynevezett amfifil kotérhálók (APCN) előállítására. A kotérhálók általánosan olyan térhálós makromolekuláris anyagok, amelyekben két különböző polimer lánc kapcsolódik egymáshoz kémiai kötással. Az amfifil kotérhálókban az egyik polimer hidrophil, a másik pedig hidrophób tulajdonságú. Ebből eredően az ilyen anyagok szintézise a komponensek magától értetődő fázisszétválása miatt megfelelő körülményeket és szintézisutakat kíván meg. A 12. ábra mutatja a poli(N,N-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDAAm-*l*-PIB; ahol "l" a "linked by"

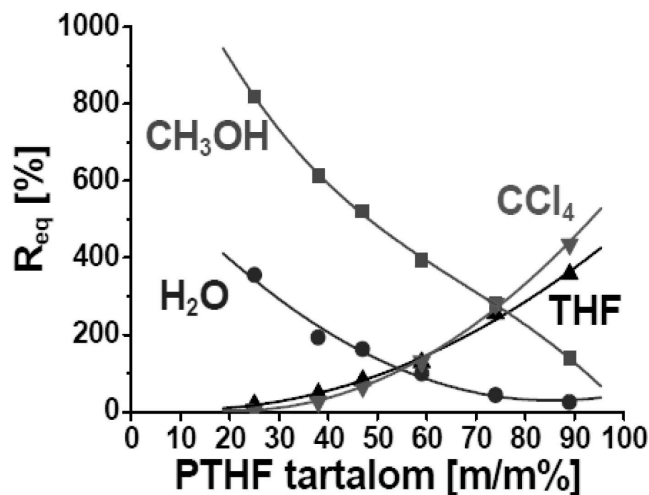
rövidítése) kotérháló előállításának példáján keresztül az amfifil kotérháló egyik leggyakrabban használt előállítási lehetőségét, amikor egy bifunkciós makromonomert, a példában metakrilát-telelekikus PIB-et gyökösen kopolimerizálunk egy kis molekulatömegű monomerrrel, N,N-dimetil-akrilammal.^{36,37} Ezt, a makromonomerek kopolimerizációjával történő kotérháló szintézist makromonomer módszernek nevezzük. Ahhoz, hogy ez sikeresen vezessen el a 12. ábrán látható térháló szerkezetéhez, amelyben az erősen hidrofób PIB makromolekuláris térhálósítószerként kapcsolja össze a hidrophil PDMAAm láncokat, néhány alapvető feltétel egyidejű teljesülésére van szükség. Először is a makromonomer és a választott kismolekulájú komonomer kopolimerizációs reaktivitása olyan kell legyen, hogy effektív kopolimerizáció jöjjön közöttük létre. Ez a megfelelő láncvégi szerkezet és komonomer pár megválasztásával érhető el. Másodszor, a kopolimerizáció során a kismolekulájú monomerből kellően hosszú láncok kell, hogy képződjenek ahhoz, hogy legalább két keresztkötés jöjjön létre polimer lánconként. Máskülönben ugyanis nem képződik térhálós polimer. Ezt a reakciókörülmények, valamint a monomer/iniciátor arány helyes megválasztásával lehet elérni. Harmadszor pedig a legkritikusabb feltételt, vagyis a nem elegyedő komponenseknek a szintézis során történő fázisszétválását elkerülő körülményeket kell biztosítani. Ez elérhető közös oldószerekkel és megfelelő polimerizációs hőmérséklettel,³⁶⁻⁵² illetve az egyik komponens, többnyire a hidrophil monomer, megfelelő filicitású, vagyis hidrofób védőcsoporttal való ellátásával, majd a védőcsoportnak a kialakult kotérhálóban történő eltávolításával.³⁷⁻⁴³



12. Ábra. A poli(N,N-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB) amfifil kotérháló szintézise metakrilát-telelekikus PIB és DMAAm gyökös kopolimerizációjával ("l" a "linked by" rövidítése).

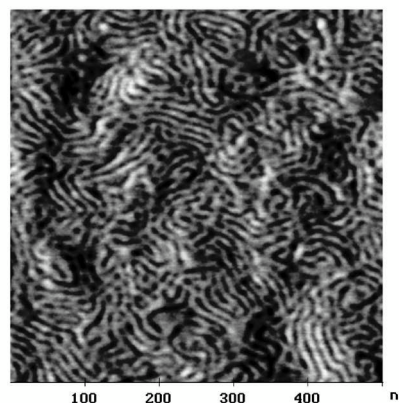
Az amfifil kotérháló amfifil jellegét jól mutatja, hogy mind poláros (pl. víz, alkoholok), mind pedig apoláros oldószerekben képesek duzzadni.³⁶⁻⁵² Azaz vizes közegben hidrogélként, apoláros közegben organogélként (hidrofób gélként) viselkednek, vagyis tulajdonságaikat képesek a körülményeknek megfelelően változtatni. Emiatt "kaméleon" kotérhálóknak is nevezik az ilyen anyagokat. Erre mutat egy példát a 13. ábra, amely poli(N-vinil-imidazol)-*l*-poli(tetrahydrofuran) (PVIIm-*l*-PTHF) kotérháló egyensúlyi duzzadási értékeit mutatja az összetétel függvényében.⁴³ Mint az jól kivehető erről az ábráról, ezek a kotérháló duzzadnak mind poláros, mind apoláros oldószerekben, ami igazolja amfifil jellegüket. A duzzadás mértéke igen jól szabályozható a kotérháló összetételével. A láncmenti imidazol gyűrűt, azaz poli(N-vinil-imidazol)t tartalmazó amfifil kotérháló különleges helyet foglalnak el a kotérháló között.⁴⁴⁻⁴⁷ Közismert ugyanis, hogy az életfontosságú biológiai makromolekulákban (DNS, RNS, fehérjék),

egyes vitaminokban és számos gyógyszerben az imidazol gyűrűnek létfontosságú szerepe van, elsősorban amiatt, hogy jó komplexképző sajátságokkal rendelkeznek, továbbá könnyen protonálható. Ebből adódóan a PVIIm tartalmú kotérháló esetében is ez várható.



13. Ábra. A poli(N-vinil-imidazol)-*l*-poli(tetrahydrofuran) (PVIIm-*l*-PTHF) kotérháló amfifil karaktere: az egyensúlyi duzzadási fok az összetétel függvényében poláros (víz, metanol) és apoláros (THF, CCl₄) oldószerekben.

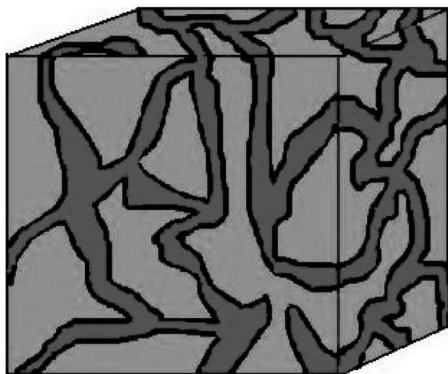
Meg kell azonban itt jegyezni, hogy az eddigi, különböző módszerekkel, pl. kisszőgű röntgenszórás (SAXS), kisszőgű neutronszerzés (SANS), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), atomerő mikroszkópia (AFM) és szilárd fázisú spin-diffúziós NMR, végzett szerkezetvizsgálatok alapján az amfifil polimer kotérhálókról kiderült, hogy a kémiaiilag egymáshoz kötött láncok ~2-30 nm méretű doménekből felépülő, kölcsönösen folytonos fázisokat, nanofázisokat alkotnak a kotérhálóban.⁴⁸⁻⁵² Egy tipikus AFM felvételt mutat a kotérháló nanofázisú szerkezetére a 14. ábra. Ezen a világos részek a hidrophil, a sötét részek pedig a hidrofób polimer láncokból álló, ~7 nm átlagos méretű fázisokat mutatják.



14. Ábra. Amfifil kotérháló fázis módusú atomerő mikroszkópos képe (500x500 nm).

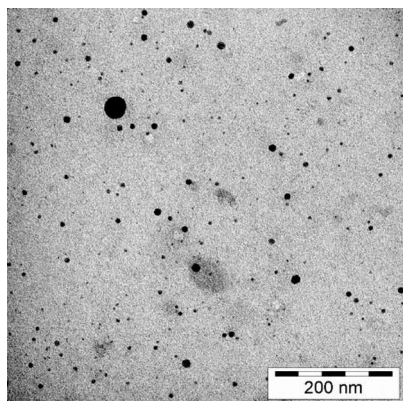
A funkciós polimerekből felépített amfifil kotérháló nanofázisú szerkezete egyedi lehetőséget kínál teljesen újszerű szervetlen-szerves nanohibrid anyagok létrehozására, amelyekben a szerves összetevőt a polimer kotérháló jelenti. Az egyik fázist, általában a kotérháló hidrophil fázisát,

duzzasztva olyan oldattal, amelyben további reakcióra képes anyag, például fémion, található, majd ezt megfelelő reakcióval tovább alakítva, a reakció csak a kotérháló duzzasztott nanofázisában játszódik le. Más szóval, mint azt a 15. ábra illusztrálja, az egyik nanofázist körülveszi a másik összetevő nanofázisa, és így az amfifil polimer kotérhálókat speciális nanoreaktoroknak tekinthetjük, amelyben a nem duzzasztott fázis reaktorfálnak tekinthető.



15. Ábra. Az amfifil kotérhálók kölcsönösen folytonos (kopolytonos) nanofázis szerkezetének sematikus képe.

A fentebb taglalt nanoreaktor koncepciót alkalmazva többféle nanofém-kotérháló hibrid anyagot hoztunk létre. Például ezüst-nitrát oldattal duzzasztva amfifil kotérhálókat, majd azt követően redukálva az ezüst ionokat a kotérháló belsejében, a hidrophil nanofázis méretének megfelelő nagyságú ezüst nanorészecskék képződnek a kotérháló ezen nanofázisában. Egy ilyen nanohibrid anyag transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képét mutatja a 16. ábra. Jól kivehető ezen az ábrán, hogy a sötét színnel megjelenő ezüst nanorészecskék mérete a 7 nanométeres tartományba esik, ami jól megfelel a nanoreaktorként alkalmazott amfifil kotérháló nanofázisú szerkezetében a hidrophil fázis méretének.



16. Ábra. Az amfifil kotérhálókat mint nanoreaktorokat alkalmazva kapott, ezüst nanorészecskéket tartalmazó kotérháló transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képe.

Legutóbbi kutatásaink alapján az ilyen nanohibridek, azaz ezüst nanorészecskéket tartalmazó kotérhálók kiemelkedően jó katalitikus hatással rendelkeznek (szemben a makroszkópikus méretű tömbezüsttel), valamint igen hatékony antimikrobiális hatást fejtenek ki. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy ezek az új, korábban nem létező anyagok, azaz az élő polimerizációval nyert funkciók

polimerekből felépülő amfifil kotérhálók és nanohibridek igen ígéretes anyagoknak tűnnek további, nemcsak szerkezet-tulajdonság összefüggések feltárására irányuló kutatásokra, hanem széleskörű és nagy hozzáadott értékű speciális alkalmazásokra is.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szívből jövő hálámat és köszönetemet szeretném kifejezni munkám legfőbb támogatójának, feleségemnek, Varga Irénnek, aki mindvégig odaadóan és türelemmel biztatott és segített, és biztosította a háttérrel nemcsak a mindennapi életünkhöz, de a sokszor intenzív és sok időt igénybe vevő munkámhoz is. Köszönöm szüleimnek tanulmányaim és munkám támogatását, segítségét. Köszönetemet szeretném kifejezni iskoláim, a Somogyjádi Általános Iskola, a Táncsics Mihály Gimnázium (Kaposvár) és az Eötvös Loránd Tudományegyetem oktatóinak. Külön köszönöm első, általános iskolai kémia tanárom, Czöbel Gábor és gimnáziumi kémia tanárom és osztályfőnököm, Szántó László inspiráló kémia óráit, kémia gyakorlatait és kémia szakkörvezetőm, Kontra József izgalmas kísérletekkel teli szakköri foglalkozásait, valamint mindhármuk segítő támogatását. Egyetemi oktatóim közül Orsós Piroskának, Poór Istvánnak, mindenekelőtt pedig Császár Pálnak, Török Ferencnek és Kajtár Mártonnak tartozom köszönettel és hálával kiemelt figyelmükért és támogatásukért. Köszönöm munkahelyem (MTA KKKI, MTA KK, MTA TTK) vezetőinek és munkatársainak, hogy kutatásaimat támogatták, segítették, ahhoz partnerként hozzájárultak. Közülük kiemelten köszönettel tartozom a következőknek: Tüdős Ferenc, Kelen Tibor, Földesné Bereznich Tamara, Nagy Tibor Tamás, Iring Rezsőné, Pukánszky Béla, Schay Géza, Holló János, Márta Ferenc, Pálkás Gábor, Szépvölgyi János, Keserű György Miklós, Hajós György, Turcsányi Béla, Egyed Orsolya, Földes Enikő, Gerber Endréné, Haszanova Rita, Kende Imre, László Zsuzsa, Móri Erzsébet, Pula Árpádné, Beck Mihály, Blaszó Marianne, Bóta Attila, Bozi János, Német Judith, Németh Péter, Szauer Judit, Wacha András. Együttműködő hazai és külföldi partnereimnek, közülük is a következőknek ezúton is köszönöm az eredményes közös munkát: Botvay András, Inzelt György, Illés Erzsébet, Kéki Sándor, Kupai József, László Krisztina, Medzihradszky-Schweiger Hedvig, Nagy Lajos, Pernecker Tibor, Süvegh Károly, Szekeres Márta, Tombácz Etelka, Tóth Y. Ildikó, Vankó György, Vértes Attila, Zihné Perényi Katalin, Zsuga Miklós, Joseph P. Kennedy, Jörgen Kops, Axel H. E. Müller, Rolf Mülhaupt, Kristoffer Almdal, Markus Antonietti, Walter Batsberg, Wolfgang Binder, Nico Bruns, Yoshiki Chujo, Jesper Feldthusen, Daniela Held, Theoni Georgiou, Ib Johanssen, Katharina Landfester, Paul W. Mackey, Kell Mortensen, Michael Neidhöfer, Costas Patrickios, Jonas Scherble, Helmut Schlaad, Hans Spiess, Raimund Stadler, Ralf Thomann, Yi Thomann, Joerg C. Tiller, Manfred Wilhelm, Alexei Yakimanski. Hálás köszönettel tartozom a kutatócsoportunk munkájában résztvevő minden eddigi és jelenlegi munkatársamnak, hallgatóknak és diákoknak, akikkel együtt dolgozhattam az elmúlt több mint másfél évtizedben: Alexy Andrea, Bajcsi Áron, Bányai Kristóf, Bartha Csilla, Becsei Bálint, Csanádi Gábor, Domján Attila, Ella Bettina, Englert Franciska, Erdey-Grúz Tibor, Erdődi Gábor, Érsek Gábor, Fábíán Beáta, Fekete Richárd, Fekete Tamás, Fodor Csaba,

Fónagy Tamás, Francois Barbier, Galát Márk, Groh Werner Péter, Haraszti Márton, Hellner Ákos, Holló-Szabó György, Ignáth Tamás, Illés Gergely, Janecska Ákos, Kali Gergely, Kasza György, Koronka Dániel, Kovács Ágnes, Kovács Orsolya, Kovács Zsolt, Kovács Barbara, Labanc Máté, Laky Ádám, Lorántfy László, Máthé Árpád, Mezey Péter, Mijid Narmandakh, Molnár Tamás, Nádor Attila, Nagy Zsuzsanna, Németh Brigitta, Osváth Zsófia, Pálfi Viktória, Pásztói Balázs, Pásztor Szabolcs, Podlaviczki Blanka, Podlaviczki Tamás, Pollreisz Ferenc, Shashank Gupta, Stumphauser Timea, Szabó Ákos, Szabó Sándor Géza, Szabó Timea, Szabó Zsófia, Szakács Tibor, Szanka Amália, Szanka István, Szarka Györgyi, Szépvölgyi Szabolcs, Szesztay Andrásné, Takács Anikó, Tolnai Miklós, Tóth Edina, Tóth Kálmán, Tóth Rózsa Vanda, Tóth Tamás, Tyroler Endréné, Vámos Zoltán, Verebélyi Klára, Zsebi Zoltán. Köszönöm a kutatásaink anyagi támogatását a következő intézményeknek és ipari partnereknek: MTA KK Nanomedicina Témapályázat, Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal (NKTH), Nemzeti Fejlesztési Ügynökség (NFÜ), Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA), Humboldt Foundation (Németország), Európai Unió Regionális Program (EU-HUSK), Danish Polymer Center (Lyngby, Dánia), Borsodchem Zrt., CF Pharma Kft., ipox Kft., Nemzeti Kutatási és Fejlesztési Alapítvány (NKFA), Polinvent Kft., Tiszai Vegyikombinát (TVK) Rt., BASF (Ludwigshafen, Németország), Clariant GmbH (Frankfurt, Németország), Dupont (Wilmington, USA), General Electric (Schenectady, USA), Kuraray (Kurashiki, Japán), Shell (Amsterdam, Hollandia).

Irodalomjegyzék

- "Stone Age, Iron Age, Polymer Age", in "Opportunities in Chemistry", National Academy Press: Washington, D. C., **1985**, pp. 47-60.
- Carraher, Jr., C. E.; *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2003**, p.1.
- Thompson, R. C.; Swan, S. H.; Moore, C. J.; vom Saal, F. S. *Philos. Trans. Royal Soc. Lond. B. Biol. Sci.* **2009**, *364*, 1973-1976.
- Matyjaszewski, K. *Science* **2011**, *333*, 1104-1105.
- Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers: München, New York, **1992**.
- Iván, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2621-2628.
- Iván, B.: "Polimerizációs reakciók", in "Kémia", szerk.: Náray-Szabó G., Akadémiai Kiadó, Budapest, **2006**, pp. 503-513.
- Iván, B.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2880-2885.
- Iván, B. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *67*, 311-324.
- Iván, B. *Macromol. Symp.* **1994**, *88*, 201-215.
- Iván, B. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 65-74.
- Ummadisetty, S.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2049-2059.
- Lichtenthaler, M. R.; Higelin, A.; Kraft, A.; Hughes, S.; Steffani, A.; Plattner, D. A.; Slattey, J. M.; Krossing, I. *Organometallics* **2013**, *32*, 6725-6735.
- Guo, A. R.; Yang, X. J.; Yan, P. F.; Wu, Y. X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4200-4212.
- Zhang, L. B.; Wu, Y. X.; Zhou, P.; & Xu, R. W. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23*, 522-528.
- Kumar, R.; Dimitrov, P.; Bartelson, K. J.; Emert, J.; Faust, R. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8598-8603.
- Zhu, J. Z.; Xiong, X. W.; Du, R.; Jing, Y. J.; Ying, Y.; Fan, X. M.; Zhu, T. Q.; Zhang, R. Y. *Biomaterials* **2012**, *33*, 8204-8212.
- Kennedy, J. P.; Chang, V. S. C.; Smith, R. A.; Iván, B. *Polym. Bull.* **1979**, *1*, 575-580.
- Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 89-104.
- Iván, B.; Pálfi, V.; Szabó, Á.; Mezey, P.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, F35-37.
- Szabó, Á.; Iván, B. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* **2009**, *54*, 123-134.
- Lange, A.; Mach, H.; Rath, H. P.; Karl, U.; Iván, B.; Groh, P. W.; Nagy, Zs. T.; Pálfi, V. *DE Patent* 103 22 164 A1(02.12.2004); *WO Patent* 2004101631-A2 (**2004**); *EP Patent* 1626997-A2 (**2006**); *US Patent* 2006276588-A1 (**2006**); *JP Patent* 2007502898-W (**2007**).
- Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004-2021.
- Feldthausen, J.; Iván, B.; Müller, A. H. E.; Kops, J. *Macromol. Reports* **1995**, *A32*, 639-647.
- Feldthausen, J.; Iván, B.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6989-6993.
- Feldthausen, J.; Iván, B.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 578-585.
- Müller, A. H. E.; Iván, B.; Feldthausen, J. *DE Patent* 19648029A1 (**1997**); *DE Patent* 19648028A1 (**1997**); *WO Patent* 034,938 (**1997**).
- Iván, B.; Kennedy, J. P. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1980**, *43*, 909-913.
- Erdödi, G.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 959-962.
- Huang, H. J.; Wang, K.; Wang, J. J.; Wan, G. S.; Jiang, L. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *631*, 314-317.
- Wei, X.; Bagdi, K.; Ren, L.; Shah, P.; Seethamraju, K.; Faust, R. *Polymer* **2013**, *54*, 1647-1655.
- Nugay, N.; Nugay, T.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4076-4087.
- Iván, B.; Groh, P. W.; Fónagy, T.; Tóth, K. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 841-842.
- M. Groenewolt, M.; Brezesinski, T.; Schlaad, H.; Antonietti, M.; Groh, P. W.; Iván, B. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1158-1162.
- Binder, W. H.; Petraru, L.; Roth, T.; Groh, P. W.; Pálfi, V.; Kéki, S.; Iván, B. *Adv. Functional Mater.* **2007**, *17*, 1317-1326.
- Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *469*, 194-202.
- Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *Amphiphilic Networks, US Patent*, 5,073,381 (**1991**).
- Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *469*, 203-212.
- Iván, B.; Haraszti, M.; Erdödi, G.; Scherble, J.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Symp.* **2005**, *227*, 265-273.
- Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4952-4958.
- Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2192-2200.
- Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Langmuir* **2007**, *23*, 10746-10755.
- Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4289-4301.
- Fodor, Cs.; Kali, G.; Iván, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4496-4502.
- Fodor, Cs.; Iván, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4729-4734.
- Domján, A.; Fodor, Cs.; Kovács, Sz.; Marek, T.; Iván, B.; Süvegh, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7557-7565.
- Fodor, Cs.; Domján, A.; Iván, B. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3714-3724.

48. Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 1429-1436.
49. Iván, B.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Johannsen, I.; Kops, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1579-1585.
50. Domján, A.; Erdödi, G.; Wilhelm, M.; Neidhöfer, M.; Landfester, K.; Iván, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9107-9114.
51. Georgiou, T. K.; Groh, P. W.; Iván, B.; Patrickios, C. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2335-2343.
52. Bruns, N.; Scherble, J.; Hartmann, L.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2431-2438.

Macromolecular architecture with functional polymers

Our time is called *polymer age* due to the appearance of a new class of materials made from synthetic macromolecules (plastics and rubbers) in the 20th century. These materials, with still exponential increase of production, have become essential for everyday life and economy worldwide. In addition to commodity polymers, there has been continuous interest in macromolecules with well-defined structure, especially with exact functionalities at their chain ends and at certain pendant points. This is still one of the major directions of current polymer chemistry. The major driving force in such polymers is related to the possibility to utilize the functional polymers as building blocks of new materials. However, in addition to the synthetic challenges, the low relative concentrations of functional groups in such macromolecules for applying them in a variety of reactions makes an extra demand for polymer chemists. Therefore, functional groups and reaction conditions providing sufficient reactivity can only be considered. In this presentation, the synthesis and several interesting applications of functional polymers for obtaining previously not existing macromolecular architectures are summarized.

Endfunctional polymers can be prepared best with quasiliving polymerizations which proceed with equilibrium between propagating (living) and nonpropagating (nonliving) polymer chains. Such polymerization processes offer two possibilities for functionalization: (1) by reacting the living or (2) by transforming the nonliving (but still reactive) endgroups. Quasiliving carbocationic polymerization of isobutylene can be achieved by using nucleophiles as additives. Direct (*in situ*) functionalization

was achieved for the first time by quenching the polymerization process with allyltrimethylsilane. Later, vinyl endgroup was also prepared by the addition of the nonhomopolymerizable 1,1-diphenylethylene to the living chain end. Hydroboration/oxidation of the allyl termini of the resulting functional polyisobutylene (PIB) led to hydroxyl functionalized PIBs, which were applied to synthesize macroinitiators, polymacromonomers, amphiphilic block copolymers showing extraordinarily regular self-assembly and polymers capable to result in supramolecular gels.

Undoubtly, one of the most interesting applications of telechelic macromonomers is related to the synthesis and applications of amphiphilic conetworks. These unique macromolecular assemblies are built of covalently cross-linked, otherwise incompatible polymer chains. In the course of our research, the fundamental requirements of the syntheses, the basic properties and structural features were revealed. It was found that these specialty materials are able to swell in and interact with both hydrophilic (water) and hydrophobic solvents and materials, respectively. They possess unprecedented bicontinuous (cocontinuous) nanophase separation between the components due to the covalent bonds between the incompatible polymer chains, which prevent macroscopic phase separation. As a consequence, amphiphilic conetworks, as nanoreactors were utilized by us for the first time for the preparation of organic-inorganic nanohybrid materials consisting of metal nanoparticles embedded in the corresponding nanodomains of the conetworks. These kinds of novel macromolecular assemblies may open new routes for the preparation of a variety of high-added value nanostructured polymeric materials and their nanohybrids, not existed before, with numerous specialty application possibilities.

Többfalú szén nanocsövek elektrokinetikai potenciálja és szuszpenzióinak állandósága elektrolit oldatokban

BÁRÁNY Sándor^{a,*}, MANILO Maryna^b és SZALAI Adrienn^c

^aMiskolci Egyetem, Kémiai Tanszék, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország,

^bKárpátaljai II. Rákóczi Ferenc Magyar Főiskola, Kémiai Tanszék, Kossuth L. tér 6, Beregszász, Ukrajna

^cUkrán TA Biokolloidok Kémiaja Kutatóintézete, Vernadsky blvd. 42, 03142, Kijev, Ukrajna

^cMiskolci Egyetem, Egészségügyi Kar, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország

1. Bevezetés

Az utóbbi években a szén nanocsövek (CNT) kutatása egyre nagyobb figyelmet kap, köszönhetően olyan tulajdonságaiknak, mint az egyedi szerkezet, az ebből következő mechanikai szilárdság, ami kitűnő hő- és elektromos vezetéssel és kis sűrűséggel párosul. A CNT már megvalósított és lehetséges alkalmazási területei széles skálán mozognak. Ezekhez sorolható a hidrogén tárolása, katalizátor-hordozóként, adszorbensként, töltőanyagként, karbon-fém, és karbon-polimer kompozitként,¹⁻³ szűrő membránként való alkalmazásuk a víztisztításban, illetve tengervíz sótalanítása során stb.⁴⁻⁶ Szén nanocsövek előállításának, tulajdonságainak és alkalmazási lehetőségeinek kérdéskörét Kónya Z., Bíró L., Hernádi K. B.Nagy J. és Kiricsi I. kitűnő monográfiája tárgyalja.⁷

A CNT gyakorlati alkalmazása sok esetben megköveteli jól diszpergált, aggregátumokat nem tartalmazó és jól stabilizált nanocsövek előállítását. A finoman diszpergált szén nanocső-szuszpenziók ígéretes anyagok új típusú szenzorok, bioszenzorok, membránok, mikroelektronikai berendezések gyártásában. A CNT felületi tulajdonságait, többek között nedvesíthetőségét, töltéssűrűségét, és aggregálódásra való hajlamát a nanocsövek felületén lévő funkciók csoportok kémiai természete és száma határozza meg. A diszpergált (nano) részecskék felületi töltésének és aggregatív állandóságának fontos jellemzője ezek elektrokinetikai potenciálja. Az irodalomban számos, többségükben szórványos adat található a szén nanocsövek elektrokinetikai potenciálját illetően.

Peng X. és társai⁸ kimutatták, hogy salétromsav által oxidált felületű CNT vizes szuszpenzióinak állandósága korrelál a nanocsövek (negatív) ζ -potenciál értékével. Érdekes módon AlCl_3 jelenlétében (0,1 mmol/dm³ koncentrációig) nem figyelték meg a CNT felületének áttöltését. Raush J. és mások⁹ meghatározták kiinduló és -COOH, -NH₂ és -OH csoportokkal funkcionizált CNT elektrokinetikai potenciálját (áramlási potenciál módszerrel) és stabilitását nemionos, anionos és kationos tenzidek jelenlétében. A közeg „természetes” pH értékeinél (4,7-6,5) a minták negatív töltést hordoztak, és a felületi töltés, valamint ζ -potenciál értékek az alábbi sorrendben növekedtek: kiinduló CNT<NH₂-val funkcionizált CNT $\approx$ OH-funkcionizált CNT<COOH-funkcionizált CNT. Tantra R., Schulze P. és Quincey P.¹⁰ vizsgálták CNT szuszpenziók koncentrációjának 0,4 és 0,022 tömeg % közötti változásának hatását a

nanocsövek elektrokinetikai potenciáljára és kimutatták, hogy ennek értéke a -53,0 mV és -58,0 mV közötti tartományban állandó marad. Hai C., Fuji M., Watanabe H. és mtsai¹¹ Zetasizer Nano műszerrel mérték funkcionizált CNT ζ -potenciálját a közeg pH értékének függvényében. Kimutatták, hogy a nanoszálak izoelektromos pontja pH 4,2-nek felel meg és a ζ -potenciál pH-tól való függése pH 4,0 és 8,0 között maximumot mutat, átölelve a +15,0 és -60,0 mV közötti értékeket, függően a felület oxidáltságának fokától. Ma P.C. és tsai¹² vizsgálták UV sugarakkal, illetve ózonnal kezelt többfalú CNT diszpergálhatósága, oxigéntartalma és elektrokinetikai potenciálja közötti összefüggést. A nanocsövek ζ -potenciálja -24,6 mV-nak adódott a kezelés hatására képződött, -OH és -COOH csoportok disszociációjának köszönhetően. Mint várható volt, a felület töltéssűrűségének növelésével a CNT elektrokinetikai potenciálja emelkedett. Korrelációt figyeltek meg a CNT szuszpenziók állandósága és a nanocsövek ζ -potenciálja abszolút értéke között. Hasonló következtetésre jutottak Vanyorek L., Mészáros R. és Bárány S.,¹³ akik részletesen vizsgálták különböző oxidáló savakkal és elegyeivel funkcionizált N-dópolált szén nanocsövek elektrokinetikai potenciáljának függését az oldat pH-jától, valamint egy-, két- és háromértékű ellenionok koncentrációjától. A fő következtetés abban összegezhető, hogy a CNT viselkedése külső elektromos térben megegyezik a hidrofób részecskék elektroforézisének törvényszerűségeivel.

Elektrokinetikai méréseket alkalmaztak kationos tenzidek adszorpciója mechanizmusának tanulmányozására többfalú karbon nanocsövek felületén.¹⁴ Ezek adszorpciója növelte a CNT pozitív előjelű ζ -potenciálja értékét 54,0 mV-ig, ami meggátolta a nanocsövek aggregációját vizes közegben. Erősen savas (pH<4,0) és erősen lúgos (pH>10,0) oldatban az elektrokinetikai potenciál jelentősen csökkent, ami nem kapott magyarázatot.

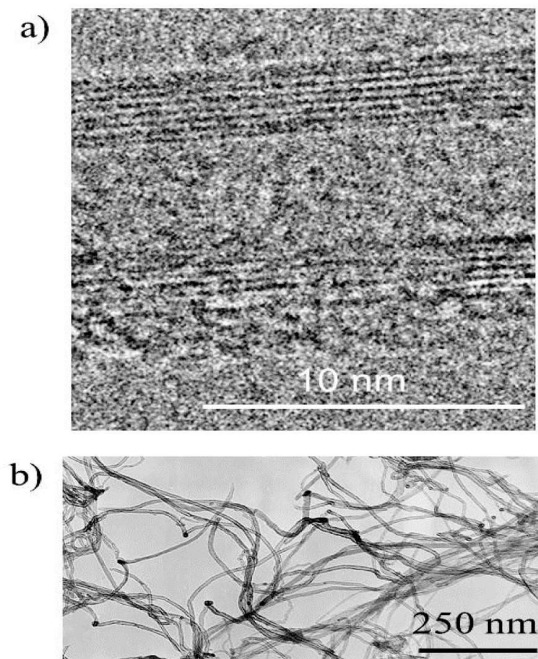
Kévs adat áll rendelkezésünkre a CNT diszperziók stabilitását illetően. A szén nanocsövek diszpergálhatósága vizes közegben felületük oxidálásával,¹⁵ tenzidek,¹⁶ polimerek¹⁷ vagy nanorészecskék¹⁸ adszorpciója révén valósítható meg. Töltéssel rendelkező felületi funkciók csoportok beépítése növeli a szálak közti elektrosztatikus taszítóerők nagyságát, míg az adszorbeált makromolekulák vagy kolloidok a nanocsövek szterikus stabilizálásában, illetve újbóli aggregálódásuk meggátolásában játszanak döntő szerepet.

* e-mail: akmbasab@uni-miskolc.hu

Kutatásunk célja többfalú szén nanocsövek vizes szuszpenziójának elektromos térben megvalósuló viselkedésének részletes vizsgálata, illetve összefüggések keresése a CNT elektokinetikai potenciálja és aggregatív állandósága között különböző elektrolitok jelenlétében.

2. Anyagok és módszerek

Munkánkban szervesanyag gőzfázisból kicsapatott (catalytic chemical vapour deposition -CCVD) módszerrel előállított többfalú szén nanocsövek viselkedését vizsgáltuk. A nanocsöveket az Ukrán TA Institute of Surface Chemistry (Kijev) kutatóintézet kísérleti üzemében szintetizálták propilén gőzfázisban megvalósított katalitikus pirolízise útján szilícium-dioxid felületre felvitt alumínium, vas-, és molibdén-oxid elegy katalizátor jelenlétében. A terméket sósav és ammónium difluorid oldatokban forralással, majd kétszer desztillált vízzel való átmosással tisztítottuk. Az így nyert termék néhány mikrométer hosszúságú fonal alakú nanocsövek agglomerátai. Az amorf és egyéb típusú szén tartalma nem haladta meg az 5 %-t, a hamutartalmuk pedig az 1 %-t. A CNT külső átmérője - 10-20 nm, a szálak hossza 5-10 μm . A minta grafitrétegeinek száma 6-8, a BET fajlagos felülete 254 m^2/g . Röntgen fotoelektron spektroszkópiai mérések adatai szerint a nanocsövek felületén 0,6 atom % oxigén található. Ebből a fenol-és hidroxil csoportok aránya 49,1 %, a karbonil és kinon csoportok aránya 17,2 %, a karboxil és éter csoportok aránya szintén 17,2 %, valamint a karbonátok és adszorbeált CO és CO₂ arány pedig 16,5 %. Az alkalmazott nanocsövek (egy izolált cső és a nanoszálak) TEM képei az 1. ábrán láthatók.



1. Ábra. A vizsgált izolált karbon nanocső (a) és nanoszálak (b) nagyfelbontású TEM felvételei.

Az elektrokinetikai méréseket a Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK) műszerrel végeztük szobahőmérsékleten a külső elektromos tér 6-15 V/cm feszültségénél. A 0,01 %-os hígított CNT szuszpenziót a mérések előtt 30 percig ultrahang fürdőben (frekvencia 35 kHz) kezeltük.

A nanocsövek túlnyomó többsége jól diszpergálódott és nem ülepedett ki néhány tíz perc időtartam alatt. A CNT egy része (kb. 20-25 %) nem nedvesedett vizes oldatban és az oldat felületén halmozódott fel. A mérésekhez a szuszpenzió közepső részéből pipettával vettünk ki szuszpendált részecskéket. A műszer programja alapján az elektroforetikus mozgékonyságok ζ -potenciál értékekre a klasszikus Smoluchowski-féle egyenlet alapján lettek átszámolva. Ez azzal indokolható, hogy (1) a vizsgált rendszerben az elektromos kettősréteg (EKR) vastagsága jelentősen kisebb a nanoszálak méreténél, azaz a kettősréteg polarizációjának szerepe elhanyagolható¹⁹ és (2) számunkra nem a ζ -potenciál abszolút értékei fontosak, hanem ezen értékek relatív változásai különböző adalékok hatására. A feltüntetett ζ -potenciál értékek 3-5 független mérés átlaga, melyek közötti eltérés általában nem haladta meg az 5 %-t. Vizsgáltuk sav, lúg, egy-, két- és háromértékű ellenionokat tartalmazó elektrolitok hatását a CNT elektokinetikai potenciáljának értékére.

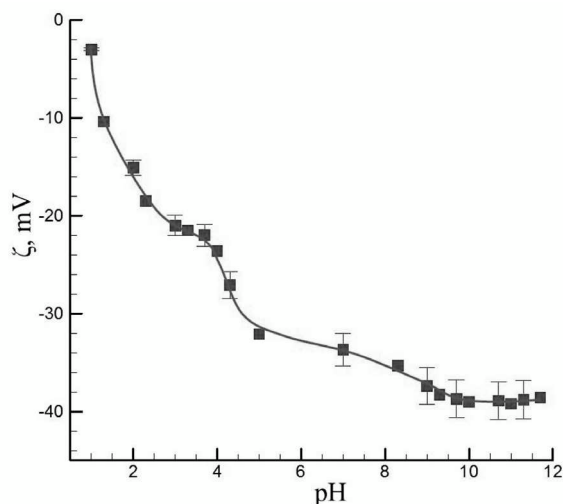
Az aggregációs kísérleteket átfolyásos rendszerben, Photometric Dispersion Analyzer PDA-2000 (Rank Brothers Ltd, UK) műszerrel végeztük 30 percig ultrahanggal kezelt szuszpenziókkal, az alábbiak szerint. 50 cm^3 szuszpenziót főzőpohárban mágneses keverővel kevertünk (általában 150 fordulat/perc sebességgel), majd hozzáadtuk a kívánt töménységű elektrolit-oldatot és azonnal megkezdtuk az aggregáció mértékét jellemző R paraméter regisztrálását. Ebből a célból a főzőpohár a műszer mérőegységével egy 2 mm belső átmérőjű áttetsző hajlékony műanyag csővel volt összekötve, amin keresztül a szuszpenziót perisztaltikus pumpa segítségével cirkuláltattuk. A mérőegység érzékeny fotodiód segítségével állandóan méri az áthaladó szuszpenzió 1 mm^3 térfogatának fényáteresztő képességét, a fényjelet elektromos jellé konvertálva. A fényjel két komponensből tevődik össze: egy nagy állandó fluxusból (dc), ami az áteresztett fény átlag-intenzitását és megfelelően a szuszpenzió zavarosságát jellemzi, valamint egy változó, fluktuáló fluxusból (ac), ami a megvilágított térfogatban fellépő részecskeszám változásból ered. Gregory és mások^{20,21} kimutatták, hogy a fluktuáló jel amplitúdója négyzetgyökének átlagértéke (rms) jellemzi a szuszpendált részecskék átlagszámát és méretét, és ennek változásai sokkal hamarabb regisztrálhatók, mint az aggregáció első vizuálisan látható jelei. A műszer regisztrálja a szuszpenzió rms és rms/dc aránya (= R dimenzió nélküli paraméter) értékeit. Az aggregáció mértéke, illetve az aggregátumok mérete arányos a mért R értékkel. Az aggregáció meghatározásának érzékenysége ezzel a módszerrel két nagyságrenddel haladja meg a konvencionális, zavarosság-mérésen alapuló módszerek érzékenységet.

3. Eredmények és értékelésük

3.1. Elektrokinetikai potenciál

A 2. ábrán bemutatjuk a szén nanocsövek elektrokinetikai potenciáljának változását a szuszpenzió pH értékének függvényében. Az utóbbit híg HCl és KOH oldatok adagolásával szabályoztuk. Látható, hogy a CNT minta (negatív) elektrokinetikai potenciálja a pH csökkenésével jelentősen csökken, de a felület áttöltése nem figyelhető meg. Ez valószínűleg bizonyos mennyiségű erős vagy

közepesen erős savas felületi funkciók csoport jelenlétére utal. Ugyanakkor más CNT mintáknál erősen savas közegben a felület pozitív ζ -potenciált mutatott, a legtöbb szerző szerint az izoelektromos pont pH 4,0 tartományra esett^{11,13} Vizes szuszpenzióban a szén nanocsövek a pH-val növekvő negatív töltést kapnak a felületi gyenge savas csoportok emelkedő disszociációjának következtében.



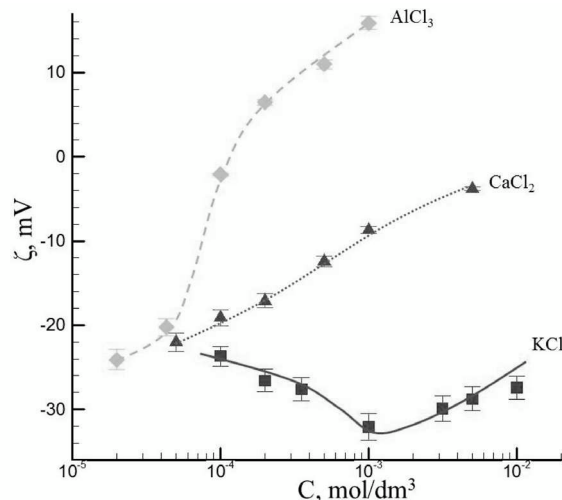
2. Ábra. A CNT elektrokinetikai potenciáljának függése a közeg pH-tól.

A $\text{pH}(\zeta)$ függvény nem monoton, ugrásszerű változásai nyilvánvalóan a különböző erősségű felületi savas csoportok különböző pH-nál megfigyelhető disszociációjára utal.

A 3. ábra illusztrálja az egy-, két- és háromértékű ellenionokat tartalmazó elektrolitok növekvő C koncentrációjának hatását a CNT elektrokinetikai potenciáljára. A KCl oldat adagolása először a ζ -potenciál abszolút (negatív) értékének több mint másfélszeres növekedéséhez (-19 mV-tól -32 mV-ig), majd újbóli csökkenéséhez vezet.

Hasonló, 1-1 elektrolit jelenlétében maximumot mutató $\zeta(C)$ összefüggéseket megfigyeltünk számos diszperz részecske (latexek, fémoxidok, fém-szulfidok, agyagásványok, baktériumsejtek), illetve olaj/víz emulziócseppek elektroforézise során.^{19,22,23,24} A ζ -potenciál maximuma leggyakrabban a 10^{-4} - 10^{-3} mol/dm³ sótartalomra esik.²³ Nézetünk szerint, a részecskék ismert viselkedését két, ellentétes irányba ható tényező határozza meg. 1. kis ionerősségeknél az EKR külső elektromos térben bekövetkező polarizációja és ez által indukált dipólus kölcsönhatása magával a térrel (ennek csökkenő hatása az ionerősséggel növeli a ζ -potenciál értékét). 2. az elektrolit-koncentráció növelése az EKR zsugorodása következtében csökkenti a zéta potenciált (a maximum utáni tartományban ez az effektus túlkompenzálja az első, az indukált dipólus hatását).²³ Megjegyzendő, hogy a maximumot mutató $\zeta(C)$ függvények kis elektrolit koncentrációknál figyelhetők meg, melyeknél jelentős a felületi vezetőképesség aránya a diszperzió elektromos vezetésében.^{19,22,23,24} Ilyen típusú viselkedést akkor tapasztalunk, ha a mért mozgékonyág értékekből a ζ -potenciált az EKR polarizációjának figyelembevétele nélkül számoljuk (a Smoluchowski vagy Hückel képletek alapján). Kimutattuk,^{23,24} hogy az EKR hidrodinamikailag mozgékony diffúz része polarizációjának figyelembevétele (Wiersema szerint) csökkenti a $\zeta(C)$

görbék maximumának nagyságát, míg az EKR teljes diffúz rétege polarizációjának beszámítása (Dukhin-Semenihin szerint) az említett maximum eltűnéséhez vezet.



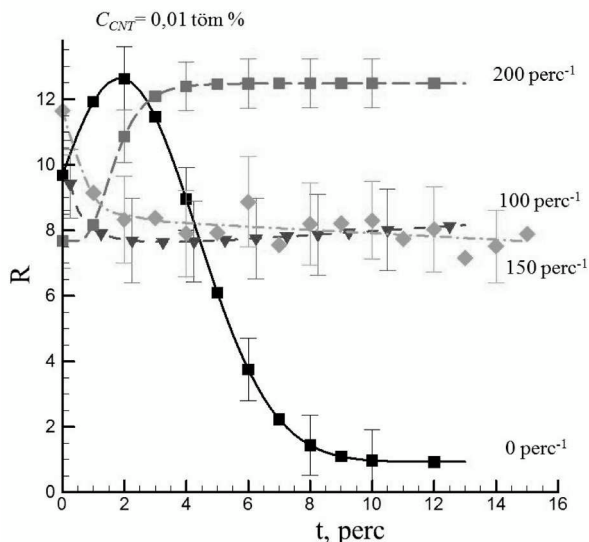
3. Ábra. A CNT elektrokinetikai potenciáljának függése a szuszpenzióba bevitt elektrolitok koncentrációjától.

Az elvárásoknak megfelelően, a kétértékű ellenionokat tartalmazó CaCl_2 koncentrációjának emelése a ζ -potenciál jelentős csökkenéséhez, a háromértékű kationt tartalmazó AlCl_3 adagolása pedig a felület áttöltéséhez vezet (3. ábra).

Összességében tehát elmondható, hogy a szén nanocsövek viselkedése elektromos térben megfelel a legtöbb hidrofób kolloid elektroforézise során megfigyelt törvényszerűségeknél.

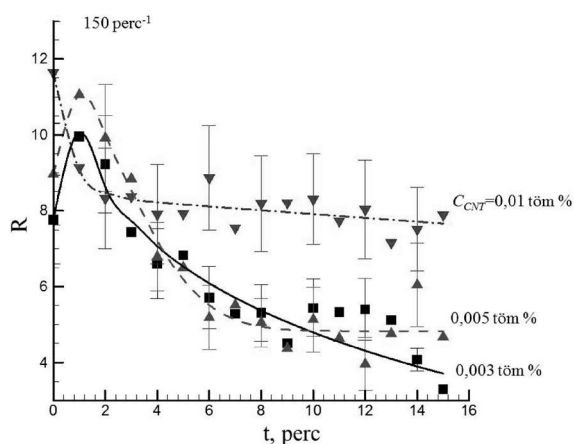
3.2. A CNT szuszpenziók állandósága

A szén nanocső szuszpenziók vizes közegben instabilak, köszönhetően a szénszálak közötti erős hidrofób vonzóerők jelenlétének. Tanulmányunkban vizsgáltuk CNT vizes szuszpenzióinak állandóságát a mechanikai keverés intenzitása, a szilárd fázis töménysége és a hozzáadott elektrolitok koncentrációjának függvényében.



4. Ábra. CNT szuszpenzió aggregálódása mértékének időbeni változása különböző keverési sebességeknél (feltüntetve). A nanocsövek koncentrációja 0,01 tömeg %.

A 4. ábra bemutatja a CNT aggregálódása mértékének, illetve a képződő aggregátumok méretének időbeni változását (amit az R értékének változásával jellemzünk) a nanocsövek 0,01 tömeg %-os szuszpenziójában, különböző G keverési sebességek mellett. A mérések előtt a szuszpenziót ultrahanggal kezeltük, ami előidézte a CNT szálak nyalábokból való szétválását. Látható, hogy keverés nélkül a szuszpenzió előállítását követően egy-két percen nagyméretű, gyorsan kiülepedő aggregátumok képződnek. Ennek köszönhetően az R értéke jelentősen csökken. A szuszpenzió 80, 100 és 150 perc^{-1} sebességű keverése aránylag stabil aggregátumok képződéséhez vezet: az R értéke 13-15 perc keverés alatt is változatlan (R kb. 8) marad. Itt megemlítenéd, hogy jelentős keverési sebességeknél ($G > 200 \text{ perc}^{-1}$) az aggregátumok mérete meghaladja a műszer mérési határát (R kb. 12).



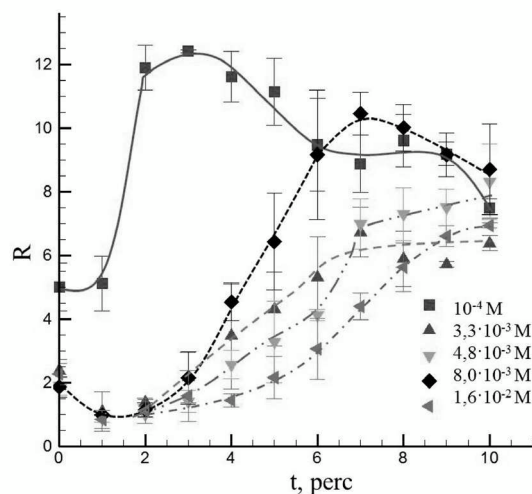
5. Ábra. Különböző töménységű (feltüntetve) CNT szuszpenzió aggregálódása mértékének időbeni változása optimális keverési sebesség (150 perc^{-1}) mellett.

Kísérleteink azt mutatják, hogy stabil, több órán keresztül nem ülepedő szuszpenziók 150 perc^{-1} keverési sebesség mellett 0,003 – 0,005 tömeg % CNT tartalmú vizes oldatban képződnek. Az említett G és C_{CNT} értékeknél az R -el jellemzett aggregálódás értéke jól mérhető a PDA műszerrel (5. ábra).

Vizsgáltuk továbbá különböző elektrolitok hatását a CNT szuszpenziók aggregatív állandóságára. A 6. ábra bemutatja az aggregáció mértékét jellemző R értékének időbeni változását a szuszpenzióhoz adott KCl különböző tartalma mellett. A kísérletek átfolyós rendszerben, a szuszpenzió keverése nélkül történtek. Látható, hogy széles koncentráció tartományban ($10^{-4} \text{ M} - 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), a hozzáadott só az első 1-2 percen csökkenti az R nagyságát, azaz a nanocsövek de-aggregációjához vezet.

Elképzelhető, hogy az adszorbeálódó hidratált ellenionok (kationok) behatolása a CNT kötegek szálai közé szétfeszítő nyomást fejt ki, a szálak szétválása mintegy csökkenti az aggregációt, azaz R mértékét. A későbbiekben az elektrolit hatására bekövetkezik az R emelkedésével járó és várható aggregálódás. Ugyanakkor az R minimuma után a só-koncentráció növelése nem növeli, hanem – fordítva –

csökkenti az aggregáció mértékét (6. ábra). Ez megfigyelhető a folyamat különböző időszakában, pl. az aggregálódás 4-10 percében (6. ábra).

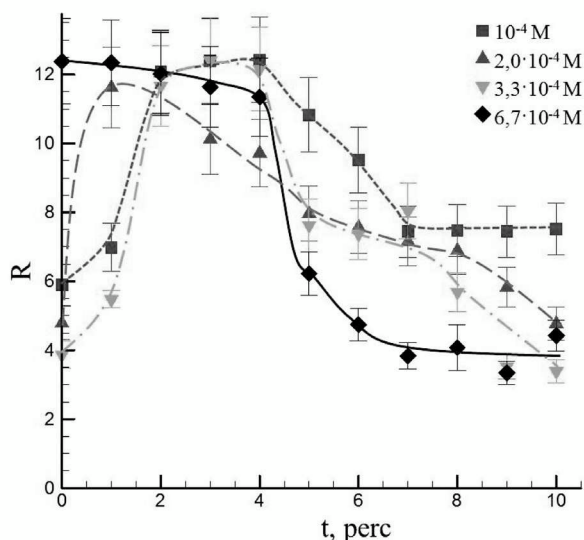


6. Ábra. CNT szuszpenzió aggregálódása mértékének időbeni változása különböző KCl koncentrációknál (feltüntetve). A nanocsövek koncentrációja 0,003 tömeg %, keverés nélkül.

Hasonló anomália figyelhető meg növekvő CaCl_2 koncentráció esetében is (7. ábra), azaz az R értékek csökkenése a folyamat első perceiben. Mint várható volt, a kétértékű ellenionok jelenlétében az $R(t)$ görbék felfutása meredekebb, kisebb koncentrációknál és gyorsabban következik be, mint 1-1 elektrolit esetében. Ez a koaguláció igen hatékony és gyors lefolyására utal. Kb. $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ CaCl_2 hozzáadása a CNT azonnali aggregációját, nagyméretű aggregátumok képződését ($R=12$) eredményezi (7. ábra). Az $R(t)$ függvények maximuma után megfigyelhető R csökkenést a képződött nagyméretű aggregátumok kiülepedésével magyarázzuk.

Első közelítésben korreláció figyelhető meg a nanoszálak elektrokinetikai potenciálja és aggregatív állandósága között: intenzív aggregáció figyelhető meg $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ KCl és 10^{-4} M CaCl_2 tartalmaknál (6. és 7. ábra), azaz a ζ -potenciál kb. 20-25 mV értékeinél (3. ábra), ami megfelel a klasszikus elképzeléseknek és a CNT elektrosztatikus erők általi stabilizációjára utal.

Összegezve a fenti eredményeket, arra az első pillanatra szokatlan megfigyelésre hívjuk fel a figyelmet, hogy széles elektrolit-koncentráció tartományban a KCl és CaCl_2 tartalom növelése nem növelte, hanem csökkentette a karbon nanocsövek aggregációjának mértékét. Nézetünk szerint ez azzal hozható összefüggésbe, hogy a CNT szálak felületén a töltések eloszlása nem egyenletes, egyes szálakon több, másokon kevesebb funkció csoport jön létre, tehát ezek különböző töltéssel és felületi potenciállal rendelkeznek. Az ilyen részecskék (szálak) közötti heterokoaguláció során egyes esetekben megfigyelhető a Schulze-Hardy szabály fordítása, azaz az elektrolit-koncentráció növelésével bekövetkező aggregálódás-csökkenés. A jelenséget a részecskék között ható vonzó- és taszítóerők előjelének megváltozásával hozták összefüggésbe.²⁵



7. Ábra. CNT szuszpenzió aggregálódása mértékének időbeni változása különböző CaCl_2 koncentrációknál (feltüntetve). A nanocsövek koncentrációja 0,003 tömeg %, keverés nélkül.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az MTA és az Ukrán TA közötti bilaterális együttműködési projekt keretében lett megvalósítva. Köszönettel tartozunk Prof. Kartel N. akadémikusnak (Ukrán TA) a karbon nanocső minták előállításáért és rendelkezésünkre való bocsátásáért.

A közlemény tartalmát ismertettük az MTA Kolloidkémia és Nanotechnológia Munkabizottság 2015. november 6-án megtartott ülésén.

Hivatkozások

1. Xie, X.L.; Mai, Y.W.; Zhou, X.P. *Mat. Sci. Eng. R* **2005**, 49, 89-98.
2. Moniruzzman, M.; Winey, K.I. *Macromolecules* **2006**, 39, 5194-5202.

Electrokinetic potential and stability of multiwalled carbon nanotubes suspensions in electrolyte solutions.

Carbon nanotubes (CNT) represent great interest due to their unique structural and transporting properties, such as high tensile strength modulus, electrical and thermal conductivities alongside with low density. CNTs are also suitable for preparation of carbon-based catalysts, adsorbents and composites. The technical application of nanotubes in many cases requires usage of highly dispersed and stabilized CNTs, without bundles or large aggregates. Well dispersed suspensions of CNTs are promising materials for preparation of new type of sensors and biosensors, membranes, microelectronic devices, etc.

The surface properties of CNTs, in particular their wettability, surface charge density, aggregation stability is determined by the nature and number of surface functional groups. Important characteristic of these parameters is the electrokinetic potential. A

3. Ma, P.C.; Siddiqui, N.A.; Marom, G.; Kim, J.K. *Composites A* **2010**, 41, 1345-1352.
4. Dumeé, L.; Germain, V.; Sears, K., et al. *J. Membrane Sci.* **2011**, 376, 241-247.
5. Ludovic, F.; Dumeé, L.; Sears, K. et al. *J. Membrane Sci.* **2010**, 351, 36-43.
6. Dumeé, L.; Sears, K.; Schultz, J. et al. *Desalination and Water Treatment* **2010**, 17, 72-79.
7. Kónya Z.; Bíró L.; Hernádi K.B.; Nagy J. és Kiricsi I. Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei. A kémiai újabb eredményei. **2011**, Bp. Akadémiai Kiadó, 131-299.
8. Peng, X.; Jia, J.; Gong, X.; Luan, Z.; Fan, B. *J. Hazard. Materials* **2009**, 165, 1239-1245.
9. Rausch, J.; Zhuang, R.C.; Mader, E. *Composites A* **2010**, 41, 1038-1047.
10. Tantra, R.; Schulze P.; Quincey, P. *Particology* **2010**, 8, 279-288.
11. Hai, C.; Fujii, M.; Watanabe, H. et al. *Colloids a. Surf. A.* **2011**, 381, 70-73.
12. Ma, P.C.; Siddiqui, N.A.; Mader, E.; Kim, J.K. *Composite Sci. and Techn.* **2011**, 71, 1644-1651.
13. Vanyorek L.; Mészáros R.; Bárány S. *Colloids a. Surf. A.* **2014**, 448, 140-146.
14. Chen, L.; Xie, H.; Li, Y.; Yu, W. *Colloids a. Surf. A* **2008**, 330, 176-179.
15. Minghua, L.; Huang, C.P. *Carbon* **2010**, 48, 4527-4534.
16. Li, C.; Schaffer, A.; Vereecken, H.; Heggen, M.; Ji, R.; Klumpp, E. *J. Environ. Sci.* **2013**, 25, 466-472.
17. Ju, L.; Zhang, W.; Wang, X.; Hu, J.; Zhang, Y. *Colloids a. Surf. A* **2012**, 409, 159-166.
18. Loginov, M.; Lebovka, N.; Vorobiev, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 365, 127-136.
19. Dukhin, S.S.; Derjaguin, B.V. *Electrokinetic phenomena*, In: E.Matijevic (Ed.) *Surface and Colloid Sci.*, vol. 7, New York, Toronto, Wiley, **1974**.
20. Gregory J. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 105, 357-371.
21. Bárány S.; Gregory J. *Colloid. J.* **1996**, 58, 13-18.
22. Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol. II, London-San Diego-New York, etc.: Academic Press, **1995**.
23. Bárány, S. *Advances in Colloid Interface Sci.* **1998**, 75, 45-75.
24. Baran A.A.; Dudkina L.M.; Soboleva N.M. *Colloid J.* **1981**, 43, 211-219.
25. Chernoberezhskii Yu.M.; Golikova E.V. In: *Elektropoverhnostnye javlenija v dispersnih sistemah*. Moskva: Nauka Kiadó, **1972**, 170-172.

short survey of the literature data on the ζ -potential of CNTs and its relationship with the stability of nanotube suspensions is given.

In this paper, the electrokinetic potential and aggregation stability of suspension of multi-walled carbon nanotubes prepared by CVD method from propylene in the presence of iron and molybdenum oxides mixture catalyst was studied. The amorphous carbon and ash content did not exceed 5 % and 1 % in the sample, respectively. The length of CNT fibers was 5-10 microns, outer diameter - 10-20 nm, the number of graphite sheets - 6-8, the BET surface - 254 m^2/g . According to X-ray photoelectron spectroscopy, the surface contained phenol and hydroxyl groups (49.1 %), carbonyl and quinone groups (17.2 %), carboxyl and ether groups (17.2 %) and adsorbed carbonate, CO and CO_2 (16.5 %).

The electrokinetic potential of nanotubes was measured using Zetasizer Nano ZS device, at electric field gradient 6-15 V/cm. The electrophoretic mobility values were converted into ζ -potential

using the classical Smoluchowski formula. The degree of aggregation of CNTs was determined by Photometric Dispersion Analyzer PDA-2000 in a flow system. Before measurement the suspensions were subjected to ultrasonic treatment at 35 kHz during 30 minutes.

It has been shown that in the pH interval 4-12 an increase of pH gives a rise to the absolute (negative) value of the ζ -potential due to increasing dissociation of the weak surface acidic functional groups. The behaviour of carbon nanotubes in electric field corresponds to that of lyophobic colloids: with increasing concentration (C) of KCl in the suspension, the ζ plots revealed a maximum; addition of CaCl_2 gave a considerable decrease of the ζ -potential, whereas increasing amounts of AlCl_3 resulted in the change of the sign of nanotubes charge. The maximum on $\zeta(\text{C})$ plot for 1-1 electrolyte was explained by operating in opposite way two effects: decreasing contribution of the electric double layer polarization into electrophoretic mobility and compression of this layer with an increase of the ionic strength of the medium.

Using measurements of fluctuation of the intensity of transmitted light, the time evolution of the degree of aggregation of CNT suspensions on the solid content, stirring intensity and electrolytes content in the system have been determined. It has been shown that without stirring large, quickly sedimenting aggregates of CNTs

were formed during the first one-two minutes of the experiment. At stirring (by magnetic stirrer) rates of 100 min^{-1} and 150 min^{-1} , the aggregates were stable in dilute suspensions (0.01 % wt.) during several dozen minutes.

The optimum conditions for preparation of stable within several hours CNT suspensions were determined. These are: suspensions with CNT content of 0.003-0.005 % wt. and stirring the system at rate of 150 min^{-1} .

While studying the effect of electrolytes on the CNTs aggregation, an unusual effect has been observed, namely, a decrease of the degree of aggregation with increasing the KCl and CaCl_2 content in the system. These are illustrated by Figs. 6 and 7 (see text) which show the time dependence of the R values (that characterises the size of aggregates formed) at different electrolyte contents. It was observed that addition of electrolytes in a wide concentration interval ($10^{-4} \text{ M} - 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ for KCl) gives a decrease of the R during the first minutes of the process, i.e. results in de-aggregation of nanotubes. We explained this effect by adsorption of hydrated counter-ions (cations) which can cause a disjoining pressure helping to separate the CNT fibres from the bundles. A decrease in the degree of aggregation (lowering the R values) with increasing the salt concentration was explained by heterocoagulation of carbon nanotubes having different surface charge and potential (inversion of the Schulze-Hardy law).

Szimmetria és vektoralgebra

GYEVI-NAGY László és TASI Gyula*

Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, H-6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

1. Bevezetés

A szimmetria görög eredetű szó (συν μετρον), jelentése azonos mérték. Hermann Weyl amerikai matematikus és fizikus szerint akkor tekinthető valami szimmetrikusnak, ha azt meghatározott műveletnek alávetve nem tapasztalunk változást.¹

A szimmetria a természetben számos formában jelenik meg, ezért felhasználása is igen széleskörű. A természettudományokban és a művészetben egyaránt fellelhető. Köznapi értelemben valamilyen szabályosságra, szépségre utal. Ennek köszönheti népszerűségét a művészet különféle ágaiban egyszerű geometriai alakzatok vagy akár bonyolult fraktálszerű struktúrák formájában.²⁻⁵

A természettudományokban a szimmetria bizonyos transzformációval szembeni invarianciaként definiálható. Megtalálható például a biológiában különféle mintázatok formájában, a fizika megmaradási törvényeiben, a matematika különböző ágaiban és a kémiában egyaránt. A szimmetria jelentőségét az is bizonyítja, hogy a spontán szimmetriasértés mechanizmusának felfedezéseért 2008-ban fizikai Nobel-díjat adtak.⁶

A szimmetria egyik legegyszerűbb, eredeti formája a geometriai szimmetria, mely geometriai transzformációkkal (forgatás, tükrözés, eltolás) szembeni invarianciát jelent, de akár absztrakt struktúrák, például gráfok szimmetriája is értelmezhető önmagukra történő leképezéseken, automorfizmusokon keresztül. A gráfelméleti és mátrixelméleti eszközök alkalmazhatók a kémiában is bizonyos jelenségek leírására vagy akár molekulák, kristályok vizsgálatára.

Általános esetben a molekula állapotát leíró hullámfüggvény szimmetriájáról beszélhetünk, amely azonos részecskék felcserélésére nézve – azok spinjétől függően – lehet szimmetrikus (bozonok) vagy antiszimmetrikus (fermionok). A hullámfüggvény szimmetriája a teljes magpermutációs-inverziós (CNPI) csoport segítségével írható le. Ezen csoport elemei az azonos részecskék permutációi az inverzióval (tömegközéppontra való tükrözés) együtt és a nélkül. A CNPI csoport lehetővé teszi a szimmetria általános kezelését, azonban az atomszám növekedésével a csoportelemek száma nagymértékben nő, valamint az egyes konfigurációkat sokszor leküzdhetetlen nagyságú energiagát választja el egymástól, így a köztük lévő átmenet a gyakorlatban nem figyelhető meg. A CNPI csoportnak ezért egy – csak a szükséges elemeket tartalmazó – részcsoportjával szokás dolgozni, melyet molekuláris szimmetriacsoportnak nevezünk (MS).

A Born-Oppenheimer közelítés bevezetése után értelmezhetjük a molekula sztatikus szimmetriáját, amely egy

konkrét molekulaszervezet, az egyensúlyi geometria szimmetriájával foglalkozik. A sztatikus szimmetriát leíró csoport a pontcsoport, ennek elemei a szimmetriaműveletek (forgatások és tükrözések). A továbbiakban szimmetria alatt a molekula sztatikus szimmetriáját értjük.

A szimmetria gyakori alkalmazási területei közé tartozik a molekulaszpektroszkópia és a kvantumkémia. Ennek alapja, hogy egy n -atomos molekula esetén egy n -dimenziós függvényter transzformációs operátorai hozzárendelhetők a molekula szimmetriaműveleteihez, így a transzformációs operátorok kommutálnak a molekula Hamilton-operátorával. Ennek eredményeképp osztályozni tudjuk az energiasajátértékeket és a sajátállapotokat a pontcsoport irreducibilis reprezentációi alapján. A molekula geometriai szimmetriája segítségével a számítandó integrálok száma jelentősen csökkenthető a kvantumkémiai számítások során, a szimmetria miatt ugyanis bizonyos integrálok eltűnnek vagy megegyezhetnek egymással.⁷⁻¹⁰ Molekulaszimmetriával kapcsolatos mennyiségek (pl. szimmetriaszám) – mint deszkriptorok – kvantitatív szerkezet-tulajdonság összefüggés vizsgálatok (QSPR) során is felhasználhatók.

A szimmetria meghatározása kezdetben egy folyamatábra segítségével – manuálisan – történt.¹¹⁻¹⁴ A szimmetriaelemek azonosítása után a folyamatábra alapján könnyen meghatározható a molekula pontcsoportja. Nagyobb, bonyolultabb molekula esetén azonban érdemes a szimmetriaelemeket számítógéppel meghatározni. Erre mátrixalgebrái¹⁵⁻¹⁸ és gráfelméleti¹⁹⁻²³ módszerek is léteznek.

A mátrixalgebrai módszerek a szimmetriaműveleteknek megfelelő tükröző- és forgatómátrixokra, vagy egy vonatkoztatási rendszertől független, a molekulát leíró mátrixot (pl. az atomok euklideszi távolságmátrixát)¹⁶ invariánsan hagyó permutációs mátrixokra épülnek. A permutációkból előállítható egy a pontcsoporttal izomorf permutációs csoport vagy a molekula teljes magpermutációs-inverziós csoportja.²⁴⁻²⁶

A gráfelméleti módszerek a molekulagráf automorfizmusait felhasználva határozzák meg az egyes szimmetriaműveleteket. Ezek előnye, hogy nem egy előre meghatározott rendig generálják a szimmetriatengelyeket, így azok mindegyike előáll rendjüktől függetlenül. Hátrányuk azonban, hogy az azonos atommagok permutációi mint automorfizmusok csak kombinatorikusan állíthatók elő, így e módszerek számításigénye jóval nagyobb lehet, mint a mátrixalgebrai módszereké.

A következő fejezetben bemutatjuk hogyan állítható elő egy tetszőleges molekula összes szimmetriaeleme a korábban alkalmazottaknál sokkal egyszerűbb vektor-

* e-mail: tasi@chem.u-szeged.hu

algebrai módszerrel.²⁷ A szimmetriaanalízis elvégzésére készítettünk egy FORTRAN nyelvű programot, amely szintén bemutatásra kerül. A program a szimmetrialelemek meghatározásán túl képes a pontcsoportot kiterjesztő, John Pople által javasolt vázscsoport²⁸ meghatározására, szimmetriával összefüggő spektroszkópiai tulajdonságok (pl. az alapsávok száma az infravörös- és Raman-spektrumokban, normálrezgések szimmetriája) számítására és a geometria szimmetrizálására, azaz egy bizonyos pontcsoportnak megfelelő optimális magkonfiguráció meghatározására is

2. Szimmetriaanalízis

Az egyensúlyi molekulageometriát²⁹ az atommagok helyvektorával reprezentálhatjuk. A molekula szimmetriájának meghatározása ezután már egyszerű vektoralgebrai eszközök³⁰ segítségével lehetséges.²⁷ A szimmetriacentrum egy pont, a forgástengelyek egy pontjuk és irányvektoruk, míg a szimmetriasíkok egy pontjuk és normálvektoruk segítségével adhatók meg. Mivel a tömegközéppont minden szimmetriaművelettel szemben invariáns, minden szimmetrialelem tartalmazza, ezért használható azok leírására.

Érdemes a molekula tömegközéppontját a koordináta-rendszer origójába helyezni, így a szimmetrialelemek leírására minden esetben a $\mathbf{0} = (0,0,0)$ pont használható. Ezután csak a szimmetriacentrum létezésének eldöntése, a forgástengelyek irányvektorának és a tükrösíkok normálvektorának meghatározása a feladat.

Annak megállapítása érdekében, hogy a molekula rendelkezik-e középpontos szimmetriával invertálnunk kell az atomok koordinátáit. Ha az invertálás után kapott magkonfiguráció megegyezik az eredetivel, akkor a molekulának van szimmetriacentruma.

A linearitás ellenőrzéséhez képezzük az atomok és a tömegközéppont helyvektorának különbségét ($\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}$). A különbségvektorok az atomok koordinátáit adják meg a tömegközéppont origóba történő mozgatása után. A molekula lineáris, ha minden különbségvektor párhuzamos:

$$\left| \frac{(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}) \cdot (\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_{\text{com}})}{\|\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}\| \|\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_{\text{com}}\|} \right| = 1, \quad \forall i, j. \quad (1)$$

Ekkor ugyanis az általuk meghatározott egyenesek párhuzamosak és van egy közös pontjuk ($\mathbf{P}_{\text{com}}$), tehát megegyeznek. Lineáris molekulák pontcsoportja ezután könnyen meghatározható: ha a kérdéses molekula rendelkezik szimmetriacentrummal, akkor a pontcsoportja $D_{\infty h}$, különben $C_{\infty v}$. Az összes szimmetrialelem könnyen megadható a molekula tengelyét leíró egyenes irányvektora és az erre merőleges vektorok segítségével.

A planaritás meghatározása hasonlóképp történhet. Ebben az esetben azt kell eldöntenünk, hogy a molekulát alkotó atomok egy síkban helyezkednek-e el. Ehhez előállíthatunk egy erre a lehetséges síkra merőleges normálvektort ($\mathbf{n}$) két különbségvektor vektori szorzataként, majd kiszámítjuk a különbségvektorok és a normálvektor skaláris szorzatát. Ha minden különbségvektor ortogonális a normálvektorra ($(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}) \cdot \mathbf{n} = 0, \forall i$), akkor a molekula síkalkatú és az $\mathbf{n}$ normálvektor és a tömegközéppont által meghatározott síkban helyezkedik el.

A szimmetriasíkok meghatározásához vezessük be a $\mathbf{v}$ vektor projekcióját az $\mathbf{u}$ vektorra:

$$\text{proj}_{\mathbf{u}}(\mathbf{v}) = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{u}}{\|\mathbf{u}\|^2} \mathbf{u}. \quad (2)$$

Ennek segítségével egy $\mathbf{n}$ normálvektorú, az origót tartalmazó síkra történő tükrözés következőképpen adható meg:

$$\mathbf{P}' = \mathbf{P} - 2\text{proj}_{\mathbf{n}}(\mathbf{P}), \quad (3)$$

ahol $\mathbf{P}'$ a $\mathbf{P}$ pont képe a síkra való tükrözés után. Egy általános síkra történő tükrözés ezután könnyen felírható a sík egy $\mathbf{P}_0$ pontja segítségével. Ehhez a koordináta-rendszer középpontját formálisan a $\mathbf{P}_0$ pontba helyezzük:

$$\mathbf{P}' = (\mathbf{P} - \mathbf{P}_0)' + \mathbf{P}_0 = \mathbf{P} - 2\text{proj}_{\mathbf{n}}(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0). \quad (4)$$

Egy szimmetriasík vagy tartalmaz minden atomot, ebben az esetben a planaritás ellenőrzésekor már meghatároztuk a normálvektorát, vagy létezik páros számú atom a síkon kívül is, melyeket párosával egymásra tükröz. A további feltételezett szimmetriasíkok normálvektorai tehát két azonos rendszámú atom helyvektorának különbségeként ($\mathbf{n} = \mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j$) állíthatók elő. A kérdéses sík szimmetriasík, ha a egyenlet szerint végrehajtva a tükrözést ($\mathbf{P}_0 = \mathbf{0}$ és $\mathbf{n} = \mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j$) az eredetivel azonos struktúrát kapunk.

A forgatások végrehajtása a Rodrigues-formula³¹ alapján történhet:

$$\mathbf{P}' = \mathbf{P} + \sin \varphi \mathbf{d} \times \mathbf{P} + (1 + \cos \varphi) \mathbf{d} \times (\mathbf{d} \times \mathbf{P}), \quad (5)$$

ahol $\mathbf{P}'$ a $\mathbf{P}$ vektor $\mathbf{d}$ irányvektorú, origón áthaladó egyenes körüli φ szöggel történő elforgatásával kapott vektor. Általános, $\mathbf{P}_0$ ponton áthaladó egyenes körüli elforgatás a korábbiakhoz hasonlóan $\mathbf{P}_0$ origóba történő helyezésével valósítható meg.

Egy szimmetriatengely irányvektora lehet a molekula tengelye lineáris molekula esetén, a molekula síkjára merőleges egyenes planáris molekulánál, vagy meghatározható két (C_2 tengelyek) vagy három (C_n tengelyek, $n > 2$) azonos rendszámú atom helyvektoraiból. A lehetséges C_2 tengelyek irányvektorai az i és j atomok helyvektorával a következőképp írhatók fel:

$$\mathbf{d} = \frac{\mathbf{P}_i + \mathbf{P}_j}{\|\mathbf{P}_i + \mathbf{P}_j\|}, \quad (6)$$

ha $\mathbf{d} \neq \mathbf{0}$. A magasabb rendű forgástengelyek irányvektora három atom (i, j, k) helyvektorával írható fel:

$$\mathbf{d} = \frac{(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j) \times (\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_k)}{\|(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j) \times (\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_k)\|}. \quad (7)$$

Utóbbiak közül elég azokat az eseteket vizsgálni, melyekben az i, j és k atomok közül kettő-kettő egy szabályos sokszög szomszédos csúcsainak felelnek meg. A lehetséges irányvektorok megadása után az egyenlet alapján végrehajthatók a rotációk a $\mathbf{P}_0 = \mathbf{0}$ ponton áthaladó egyenes körül $\varphi = 2\pi/n$ szöggel. Az n paraméter értékének szisztematikus változtatásával meghatározható az adott tengely rendje is.

A tükrözéses forgástengelyek meghatározása a valódi forgástengelyekéhez hasonlóan történik, a forgatást azonban a tömegközéppont és a tengely irányvektora által definiált síkra való tükrözés követi.

A szimmetriaelemek lokalizálása után a molekula összes szimmetriaművelete könnyen megadható, majd a különböző szimmetriaműveletek (i , σ , C_n , S_n) számának ismeretében megállapítható a pontcsoportja, és a szimmetriaműveletek pontos típusa (C_2' , C_2'' , σ_v , σ_d) is.

A vázcsoporthoz felírásához ismernünk kell, hogy az egyes atomok melyik szimmetria altérben helyezkednek el. Az első altérben (O) található atom és a tömegközéppont helyvektorának különbsége eltűnik, míg a többi atom helyzete a egyenlet szerinti projekciók révén határozható meg. A C_n altérekben található atomok esetén az atomok helyvektorának ($\mathbf{P}_i$) és azok megfelelő tengely irányvektorára ($\mathbf{d}$) vett projekciójának különbsége, szimmetriasíkok esetén pedig az atom helyvektorának a sík normálvektorára ($\mathbf{n}$) vett projekciója eltűnik:

$$\begin{aligned} C_n : \mathbf{P}_i - \text{proj}_{\mathbf{d}}(\mathbf{P}_i) &= \mathbf{0} \\ \sigma : \text{proj}_{\mathbf{n}}(\mathbf{P}_i) &= \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (8)$$

A szimmetriaelemek ismeretében az atomok ilyen módon könnyen leképezhetők a szimmetriaaltérekre, majd felírható a molekula szimmetriájáról több információt szolgáltató vázcsoporthoz is.

A pontcsoport karaktertáblázatának felhasználásával meghatározhatók a molekula normálrezgéseinek szimmetriája is. Ehhez fel kell írunk egy reducibilis reprezentációt a molekulát alkotó atomok elmozdulásvektorainak bázisán. Ebben a reprezentációban a szimmetriaműveletek (R) karakterei következőképpen adhatók meg:

$$\begin{aligned} C_n^m : \chi^{\text{red}}(R) &= n_R \left(1 + 2 \cos \left(m \frac{2\pi}{n} \right) \right) \\ S_n^m : \chi^{\text{red}}(R) &= n_R \left(-1 + 2 \cos \left(m \frac{2\pi}{n} \right) \right) \\ E &= C_1, \quad i = S_2, \quad \sigma = S_1 \end{aligned} \quad (9)$$

n_R az R szimmetriaműveletre nézve invariáns atomok száma, ezek az atomok az R szimmetriaműveletnek megfelelő szimmetriaelemeken helyezkednek el. Ezen atomok számát korábban, a vázcsoporthoz felírásakor már meghatároztuk.

A reducibilis reprezentáció a karaktertáblázatok felhasználásával redukálható, így megadható, hogy a csoport egy μ irreducibilis reprezentációja hányszor fordul elő a korábban előállított reducibilis reprezentációban:

$$a_\mu = g^{-1} \sum_R \chi^{\text{red}}(R) \chi^\mu(R), \quad (10)$$

ahol g a csoport rendje, $\chi^{\text{red}}(R)$ és $\chi^\mu(R)$ az R szimmetriaművelet karaktere a reducibilis és az irreducibilis reprezentációkban. Az irreducibilis reprezentációk direkt összegéből kivonva a translációknak és a rotációknak megfelelő irreducibilis reprezentációkat megkapjuk a molekula normálrezgéseinek szimmetriáját.

A szimmetriaműveletek meghatározása után lehetséges a molekulageometria optimalizálása is a teljes pontcsoportnak vagy annak bármely részcsoporthoz tartozó megfelelően. Ennek során a molekula eredeti „közelítőleg szimmetrikus” magkonfigurációját úgy módosítjuk, hogy az a választott pontcsoport elemeire nézve invariáns legyen, tehát a kérdé-

ses pontcsoportot a lehető legkisebb tolerancia alkalmazásával megkapjuk az analízis során.

Ehhez először a szimmetriaelemek optimalizálása szükséges. Ez elvégezhető a megfelelő szimmetriaelemek főtengetyre történő ortogonalizálásával, majd azok irányvektorának, illetve normálvektorának főtengety körüli elforgatásával. Ha egy szimmetriaelem irányvektora vagy normálvektora és az elforgatott vektor különbségének normája elég kicsi, akkor a transzformált vektor használható az eredeti helyett, mint a szimmetriaelemet leíró ideális vektor. A főtengety irányvektora pedig felhasználható az azzal párhuzamos vektorok helyett.

A molekula szimmetrizálásának utolsó lépése az atomok pontos, az adott szimmetriának megfelelő helyvektorainak meghatározása. Ehhez először egy még nem optimalizált atomot az azt tartalmazó szimmetriaelemre projektálunk. Az új, pontos helyvektorok az egyes szimmetriaelemek esetén a következők:

$$\begin{aligned} C_n : \text{proj}_{\mathbf{d}}(\mathbf{P}_i) \\ \sigma : \mathbf{P}_i - \text{proj}_{\mathbf{n}}(\mathbf{P}_i) \end{aligned} \quad (11)$$

$\mathbf{d}$ a C_n tengely irányvektora, $\mathbf{n}$ a σ sík normálvektora, $\mathbf{P}_i$ az i atom eredeti helyvektora. Az utolsó lépés az összes szimmetriaművelet alkalmazása az atomok így meghatározott optimális helyvektoraira. Minden művelet végrehajtása után meghatározzuk a transzformált helyvektorhoz legközelebb eső atomot, majd helyvektorát helyettesítjük a transzformált vektorra.

3. Programleírás

Tetszőleges molekula szimmetriaanalízisének végrehajtására egy FORTRAN nyelvű programot készítettünk. A program struktúrája az 1. ábrán feltüntetett hívási gráfon tekinthető meg.

Látható, hogy az egész program a vektorok skaláris és vektori szorzását végrehajtó `dot` és `crossp` eljárásokra épül, a program más algebrai műveletet nem használ.

A program a korábban ismertetett módon előállítja a molekula összes szimmetriaelemét (`sym_elements` szubrutin). A lehetséges irány- és normálvektorok előállítását követően elvégzi a nekik megfelelő műveleteket (`reflect`, `rotate`, `srotate`, `inversion`), majd a `check` szubrutin megállapítja, hogy a kapott magkonfiguráció megegyezik-e az eredetivel. Egyezés esetén az `add_sg`, `add_cn` és `add_perm` szubrutinok elmentik a szimmetriaműveleteket és a megfelelő permutációt. A korábbi egyenlőségek természetesen egy adott tolerancián belül érvényesek, ezt reprezentálja a `delta` torzult sági paraméter. A szubrutin a torzultság mértékének jellemzésére használható értékeket is előállít. Ezek az egyes szimmetriaelemek, illetve helyvektorok ideálistól való eltérésének maximumát adják meg. A későbbi optimalizálás során ezek minimalizálása a cél. A szubrutin a szimmetriaműveleteknek megfelelő permutációkat is megadja.

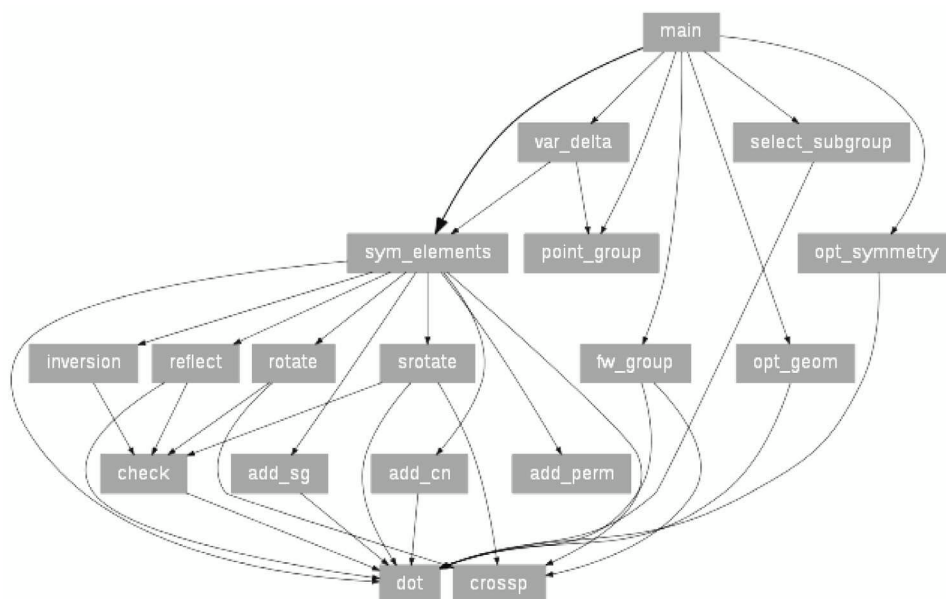
A molekula pontcsoportját a `point_group` szubrutin határozza meg a különböző szimmetriaműveletek

(i, σ, C_n, S_n) száma alapján, majd ennek ismeretében az `fw_group` szubrutin megállapítja a szimmetriaműveletek pontos típusát (a fő tengelyhez és egymáshoz való helyzetüket) és a molekula vázcsoportját az atomi helyvektorok szimmetriaelemekre történő projekciója révén.

A pontcsoport karaktertáblázatának és a vázcsoport felírása során kapott, ez egyes szimmetriaelemek elhelyezkedő atomok számának felhasználásával az `mkrep` és a `redrep` szubrutinok meghatározzák és redukálják a

normálkoordináták által generált reprezentációt, megadva a normálrezgések számát és szimmetriáját.

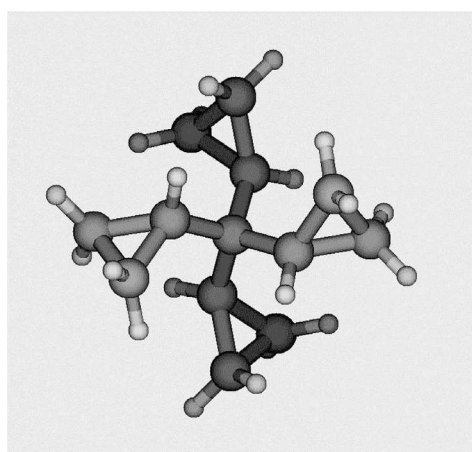
A molekulához rendelhető legmagasabb rendű pontcsoportot a `var_del` szubrutin keresi meg egy nagyobb tolerancia mellett, majd a `select_subgroup` szubrutin segítségével lehetséges ennek tetszőleges vagy akár az összes részcsoportjának (a részcsoporthoz megfelelő szimmetriaműveleteknek) a kiválasztása további optimalizálás céljából. A szimmetriaelemek és a geometria optimalizálását ezután az `opt_symmetry` és az `opt_geom` szubrutinok végzik a korábban ismertetett módon.



1. Ábra. A symmetry program szerkezete.

4. Alkalmazás

Példaként a tetraciklopropilmetán molekulát mutatjuk be. A molekula szerkezetét a 2. ábrán tekinthetjük meg.



2. Ábra. A tetraciklopropilmetán molekula egyensúlyi geometriája.

Az 3. ábrán látható a programmal meghatározott eredmények egy része. A kapott pontcsoport megegyezik az irodalomban közölttel (S_4).³² A teljes outputban szerepel az összes szimmetriaelem helyzete is, így azok ábrázolhatók is. A vázcsoporthoz kiderül, hogy egyetlen szénatom helyezkedik

el az O altérben, ez minden szimmetriaműveletre nézve invariáns. A többi atom nem szimmetriaelemekre fekszik.

Látható, hogy az S_4 szimmetriájú molekula 95 különböző Raman-aktív rezgési frekvenciával rendelkezik, melyek közül 72 IR-aktív is. Ennyi sáv megjelenésére számíthatunk tehát pontos, nem torzult geometria esetén. Az eredmények között a rezgések szimmetriatulajdonságai is szerepelnek.

Legmagasabb rendű pontcsoportra a várakozásnak megfelelően S_4 adódik, így lehetséges a teljes S_4 szimmetriának vagy szükség esetén, bizonyos torzulások figyelembevételére, egy részcsoporthoz (C_1 , C_2) megfelelő geometria előállítása további számításokhoz. Látható, hogy az optimalizálás sikeres volt. A szerkezet torzultságát jellemző érték jelentősen csökkent, 0.0529-ről 0.0026-re.

-- Delta (distortion parameter)= 0.10000000

-- Title: Tetracyclopropylmethane

-- SYMMETRY OPERATIONS --

g	E	i	SG	Cn	Sn
4	1	0	0	1	2

Distorsion of the found
symmetry elements: 0.00000000
Distorsion of geometry due to

symmetry elements: 0.05290492

```
-- POINT GROUP --
-- The structure should belong to the
   S4 point group.
S4 = {(E) (C2) (S4)}

The molecule is not polar and not chiral.

-- FRAMEWORK GROUP --
Framework group: S4[O(C),X(C12,H20)]

-- VIBRATIONS --
Reducible representation generated
by the normal coordinates:
      g      E      S4      C2
gi    4      1      2      1
-----
      99.0   -1.0   -1.0

There are 95 different
vibrational frequencies:
- 72 IR active vibrations,
  with symmetry: B, E
- 95 Raman active vibrations,
  with symmetry: A, B, E

-- VARYING TOLERANCE --
Largest symmetry should be S4.
Available subgroups: C1, C2, S4

-- OPTIMIZING SYMMETRY ELEMENTS --

-- OPTIMIZING GEOMETRY --
Number of optimized atoms: 33
Geometry optimization succesful.
```

3. Ábra. A tetraciklopropilmetánra kapott számítási eredmények egy része.

5. Összefoglalás

A molekulaszimmetria számos esetben alkalmazható számítások során. Cikkünkben bemutatunk egy a korábbiaknál lényegesen egyszerűbb vektoralgebrai módszert, mely alkalmas egy molekula összes szimmetriaelemének előállítására.

Az ismertetett módszert FORTRAN nyelven implementáltuk. A program a szimmetriaelemek és a pontcsoport meghatározása mellett alkalmas a Pople-féle vázcsoporthatározására, szimmetrián alapuló spektroszkópiai tulajdonságok (pl. a normálrezgések szimmetriájának) felderítésére és a geometria adott szimmetria szerint történő optimalizálására, a pontcsoportnak megfelelő pontos geometria előállítására is.

Symmetry and vector algebra

Molecular symmetry is of great importance in computational chemistry. It can be defined as invariance to a certain transformation. For example, it can be utilized to greatly simplify quantum chemical calculations or describe certain properties by quantitative structure–property relationships (QSPR) modelling using rotational symmetry numbers as descriptors.

In general, the symmetry of a molecule can be described with the permutations of the nuclei. These permutations, with and without

Hivatkozások

- Weyl, H. *Szimmetria*, Gondolat, **1982**.
- Hargittai, I. *Szimmetria, egy kémikus szemével*, Akadémiai Kiadó, **1983**.
- Hargittai, M., Hargittai, I. *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, Springer, **2009**.
- Hargittai, M., Hargittai, I. *Visual symmetry*, World Scientific, **2009**.
- Magdolna, H., István, H. *Képes szimmetria*, Galenus, **2005**.
- Turner, M. S. *Nature* **2015**, 524 416-416.
- Cook, D. B. *Ab Initio Valence Calculations in Chemistry*, Butterworth-Heinemann, **1974**.
- Cook, D. B. *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Oxford University Press, **1998**.
- Dacre, P. D. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 7 47.
- Elder, M. *Int. J. Quantum Chem* **1973**, 7 75.
- Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, Interscience-Wiley, **1963**.
- Carter, R. L. *J. Chem. Educ.* **1968**, 45 44.
- Donohue, J. J. *J. Chem. Educ.* **1969**, 46 27.
- Bishop, D. M. *Group Theory and Chemistry*, Clarendon Press, **1973**.
- Nedwed, K., Gatterer, K., Fritzer, H. P. *Comput. Chem.* **1994**, 18 371-376.
- Balasubramanian, K. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1995**, 35 761-770.
- Pilati, T., Forni, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, 31 503-504.
- Largent, R. J., Polik, W. F., Schmidt, J. R. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33 1637-42.
- Bohanec, S., Perdih, M. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, 33 719-726.
- Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232 415-423.
- Ivanov, J., Schüürmann, G. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1999**, 39 728-737.
- Ivanov, J. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, 44 596-600.
- Grudin, S., Redon, S. *J. Comput. Chem.* **2010**, 31 1799-814.
- Longuet-Higgins, H. C. *Mol. Phys.* **1963**, 6 445-460.
- Bunker, P. R. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, **1979**.
- Flurry, R. L. *Symmetry groups: theory and chemical applications*, Prentice-Hall, **1980**.
- Tasi, G., Gyevi-Nagy, L., Tobias, R., Tasi, T. S. *J. Math. Chem.* **2013**, 51 2187-2195.
- Pople, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 4615-4622.
- Demaison, J., Boggs, J. E., Császár, A. G. *Equilibrium Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry*, CRC Press, **2010**.
- Marsden, J. E. *Vector Calculus*, W. H. Freeman, **2012**.
- Altmann, S. L. *Rotations, Quaternions, and Double Groups*, Oxford University Press, **1986**.
- Kozhushkov, S. I., Kostikov, R. R., Molchanov, A. P., Boese, R., Benet - Buchholz, J., Schreiner, P. R., Rinderspacher, C., Ghiviriga, I., de Meijere, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 180-183.

the inversion, form the complete nuclear permutation-inversion (CNPI) group. In practice, we use the point group consisting of the symmetry operations (rotations and reflections), which is isomorphic to a subgroup of the CNPI group.

In the present paper a vector algebraic algorithm is introduced to determine all symmetry elements and symmetry operations of rigid molecules. This method is much simpler than the usually used matrix or tensor algebraic approaches. A FORTRAN implementation of the algorithm is also introduced. The program presented is also capable of determining the framework group, introduced by John

Pople, performs a normal mode symmetry analysis and optimizes the geometry to fit any subgroup of the found highest order point group for further calculations. Finally, the capabilities of our program are demonstrated on an example.

Initially, flowcharts were used to determine the symmetry of a molecule. All symmetry elements had to be identified, and then the point group could be revealed by following the flowchart. In case of a more complex molecule it is difficult to find every symmetry element, it is worth to use a computer in such cases. For this purpose there exist matrix algebraic and graph theoretical methods.

In general, matrix algebra is used to determine the symmetry elements and operations of a nuclear arrangement. Then, with the help of a simple flowchart, it is straightforward to pick the particular point group to which the molecule belongs. Other matrix algebraic methods use a special matrix which is independent of the choice of the frame of reference. Such a matrix is the Euclidean distance matrix of the atoms, for example. The symmetry operations can be determined from the permutations leaving this matrix invariant.

There also exist graph theoretical approaches, which generate the symmetry operations using automorphisms of the molecular graph. From these self-mappings one can define the nuclear permutation inversion groups of molecules. The drawback of these methods is their computational cost, since the permutations can only be generated combinatorially.

In the present paper, a much simpler approach is described. The nuclear configuration and the symmetry elements can be viewed as position, direction and normal vectors. Therefore vector algebra can be used to study molecular symmetry. The method relies on Rodrigues' rotation formula and performs only vector algebraic operations.

A point is needed to localize symmetry elements. Since the center of mass is invariant to every symmetry operation it can be used for every symmetry element. It is also beneficial to shift the center of mass of the molecule to the origin. First, to determine whether the molecule has a symmetry center the coordinates of the atoms have to be inverted. If the nuclear configuration after the inversion is identical to the original one, the molecule has center of symmetry. To check linearity let us introduce the difference of position vectors of atom i and the center of mass ($\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}$). If all of these vectors are parallel (according to eq.(1)), the molecule

is linear. Determination of planarity is similar. It can be done by generating the cross product of the position vectors of two atoms. If all difference vectors are orthogonal to this vector the molecule is planar. At this point the point group of linear molecules are easily determined. If the molecule has inversion center, its point group is $D_{\infty h}$, otherwise $C_{\infty v}$.

The possible normal vectors of symmetry planes are the difference of position vectors of two atoms with same atomic numbers. Using these vectors reflections can be preformed according to eq.(4). After performing the reflection, it is easy to check whether the new position vectors coincide with the original ones. Direction vectors of symmetry axes can be constructed from two or three position vectors according to eq.(6) and eq.(7), for two-fold and higher order axes, respectively. After generating the possible direction vectors rotations can be performed around them as described by eq.(5). The order of the axes can also be determined by systematic variation of the angle of rotation (φ). Knowing the symmetry elements, one can easily decide the point group of the molecule.

To find out the framework group, the atoms need to be mapped to the symmetry subspaces. Thus projections of their position vectors onto the direction and normal vectors have to be calculated as described in eq.(2). Afterwards the mapping can be worked out utilizing eq.(8), which expresses the conditions needed to be fulfilled for an atom to lie on a symmetry element.

With the help of character tables, some spectroscopic properties may be calculated, like the number of bands in the infrared and Raman spectra or the symmetry properties of normal modes of vibration. To do this, a reducible representation needs to be constructed on the basis of normal coordinates. The characters in the representation are given by eq.(9). This representation can be reduced using eq.(10), which specifies the number of irreducible representations of the point group occur in the reducible representation. Subtracting the representations corresponding to translation and rotation of the molecule, the symmetry of normal modes of vibrations can be determined.

The symmetrization of the geometry for further calculations is also possible. First, the optimization of symmetry elements is necessary. Vectors orthogonal to the principal axis can be optimized by orthogonalizing a direction or normal vector to the direction vector of the principal axis and rotating around it. The direction vector of the principal axis can be used instead of the vectors parallel with it.

Környezetbarát égésgátolt polimer kompozitok fejlesztése

BORDÁCSNÉ BOCZ Katalin^{a,*}

^a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Budafoki út 8., 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Napjainkban a polimer kompozitok egyre növekvő mértékű és egyre szélesebb körű alkalmazásának lehetünk tanúi, amely elsősorban a kompozitok kiváló szilárdság/tömeg arányának, korrózióállóságának és viszonylag alacsony árának köszönhető. A szálerősített kompozitok mintegy 35-40%-a hőre lágyuló polimerekből készül, amelyekben erősítőszálként leggyakrabban üveg-, szén- vagy természetes szálat alkalmaznak; míg a másik részt a high-tech szén- vagy üvegszállal erősített hőre keményedő kompozitok teszik ki. Többségüket a közlekedés- és az elektronikai iparban alkalmazzák. Vitathatatlan kedvező tulajdonságaik mellett azonban ma még néhány komoly környezetvédelmi és fenntarthatósági hátrány, illetve biztonsági kérdés is felmerül a polimer kompozitok alkalmazásával szemben:

(1) A kőolaj alapú polimer gyártás hozzájárul a fosszilis erőforrások kimerüléséhez.

(2) A kompozitok többkomponensű rendszerek, amelyek a hulladékhasznosítás során az egynemű anyagoknál nehezebben kezelhetők. A keletkező óriási mennyiségű műanyag hulladék – kis sűrűségük és az újrahasznosítás hiányosságai miatt – jelentősen terheli a lerakókat.

(3) A műanyag-felhasználás robbanásszerű növekedésével drámaian megnőtt a tüzesetek száma és veszélyessége, ezáltal a mindennapi életünk is kockázatosabbá vált.

A fenntartható fejlődés megvalósítása érdekében az egyre szigorúbb környezetvédelmi szabályozás az ipart a hagyományos (pl. üvegszál erősítésű) polimer kompozitjaik környezetbarátabb alternatívákkal történő helyettesítésére fogja kényszeríteni, és újrahasznosítható vagy biodegradálható anyagok alkalmazását szorgalmazza. Ezért napjaink műanyagipari szakembereinek jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, egyúttal környezetbarát újrahasznosítható és biodegradálható polimer kompozitok kifejlesztésére kell törekedniük. Mindazonáltal, a tüzesetek számának és veszélyességének csökkentése érdekében az újonnan kifejlesztésre kerülő kompozitok esetében a mechanikai tulajdonságok javítását és az égésgátlást szolgáló fejlesztéseket egyszerre kell végrehajtani.

Kutatómunkám során környezetbarát polimer kompozitok versenyképességének növelését szolgáló fejlesztéseket végeztem. Az ún. „eco-design”, azaz környezetbarát tervezés elveit követve, újrahasznosítható önerősített kompozitokat (SRC) és megújuló erőforrásból származó és biodegradálható kompozitokat állítottam elő. A kompozitfejlesztés során a versenyképes mechanikai tulajdonságok elérésére való törekvés mellett biztonsági, környezetvédelmi és gazdasági

szempontokat is figyelembe vettem annak érdekében, hogy az újrahasznosítható és megújuló erőforrásból származó kompozitok a hagyományos kőolaj alapú versenytársak valós (vagy jobb) alternatívájaként szolgálhassanak.

2. Önerősített polipropilén kompozitok roncsolásmentes vizsgálata polarizált Raman spektrometriával

2.1. Bevezetés

Az önerősített kompozitok koncepcióját 1975-ben *Capiati* és *Porter* vezette be, „one polymer composite” néven¹. Az önerősítés lényege olyan nagymértékben rendezett molekuláris illetve szupramolekuláris (erősítő) szerkezetek létrehozása, amelyek mechanikai tulajdonságai jobbak, mint az izotróp (mátrix) polimeré. Szemikristályos polimerek esetében az önerősítés az orientált kristályosodáson alapul. Az orientált kristályosodás alapfeltétele a nagy molekuláris orientáció, amelyet szilárd fázisú deformációval lehet elérni.

Hőre lágyuló polimer erősítő szálak és hőre lágyuló polimer mátrixok kombinálása esetén a hasonló olvadási hőmérsékletek miatt komoly kihívást jelent a jó konzolidáltságú kompozit szerkezet rendszerint hőalakítással történő – kialakítása. A kompozit mechanikai teljesítőképességének maximalizálása érdekében elengedhetetlen a gyártás során az erősítőanyag mechanikai tulajdonságainak romlását minimalizálni. Ehhez a feldolgozási ablak amely tartományon a kompozit gyártás megvalósítható szélesítésére van szükség. Az önerősítéses kompozit gyártáshoz szükséges megfelelően széles feldolgozási ablak biztosítására számos lehetőség kínálkozik, pl. a molekulatömegek, a takticitás vagy a kristályosság variálása, vagy a kopolimerizáció esetleg a polimorfia nyújtotta lehetőségek kiaknázása. A vonatkozó szempontokat a közelmúltban *Karger-Kocsis* és munkatársai² review közleményben foglalták össze.

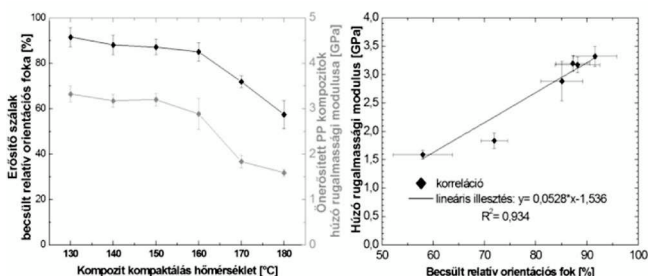
Kimutatták, hogy az önerősített kompozitoknak számos előnyük van a hagyományos kompozitok felett, köztük a kiváló mechanikai teljesítőképesség/tömeg arány és az újrahasznosíthatóság, azonban a különleges, szabályozást igénylő gyártástechnológiáik megdrágítják az előállításukat, amely jelenleg jelentősen korlátozza versenyképességüket. Ezért az önerősített előgyártmányok és alkatrészek minőségbiztosításában új megoldásokra van szükség. Nagy áteresztőképességű, in-line minőségellenőrzés megvalósításához kizárólag roncsolásmentes technikák jöhetnek szóba, mégis ilyen módszerekkel csak elvétve találkozhatunk a szakirodalomban.

* e-mail: boczkatalin@gmail.com

2.2. Eredmények

Vizsgálataink célja egy a gyártási és alkalmazási körülményekre különösen érzékeny önerősített kompozitok jellemzésére alkalmas új, roncsolásmentes vizsgálati módszer kidolgozása volt.

A polarizált Raman spektrometria alkalmas módszernek bizonyult önerősített PP kompozitok erősítő szálainak gyors és roncsolásmentes szerkezetvizsgálatára. A mátrixba ágyazott izotaktikus polipropilén (iPP) szálak molekuláris orientáltságát valós referenciaspektrumokból épített, a legkisebb négyzetek módszerén (CLS) alapuló modellezés³ segítségével határoztuk meg. Az önerősített PP kompozitok húzó rugalmassági modulusa és a Raman spektrumok alapján becsült orientációs fokok között erős korrelációt mutatunk ki (1. ábra), amely a kidolgozott módszer alkalmasságát bizonyította. A polarizált Raman spektrometrián alapuló folyamatszabályozás alkalmazást találhat az önerősített kompozitok gyártásában és minőség-ellenőrzésében, továbbá minden olyan területen, ahol a makromolekulák rendezettsége kiemelten fontos.



1. Ábra. a) CLS modellel becsült relatív orientációs fok és b) erős korreláció a húzó rugalmassági modulusok és a becsült relatív orientációs fok értékek között.

3. Újrahasznosítható önerősített polipropilén kompozitok égésgátlása

3.1. Bevezetés

Az önerősített polimer kompozitok elsősorban a közlekedés- és elektronikai iparban találtak alkalmazásra, ahol fokozott a tűzveszély. Bár ilyen szempontból a teljes mértékben gyúlékony polimer komponensekből felépülő önerősített kompozitok jelentős kockázatot jelentenek, a kutatók máig nem vizsgálták az égésgátlási lehetőségeiket.

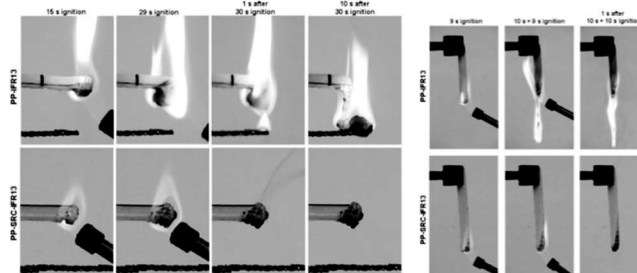
Égésgátolt önerősített kompozitok kifejlesztése volt a célunk, az éghetőségi és a mechanikai tulajdonságok együttes szem előtt tartása mellett. Elsődleges polipropilénből és reciklált polilefinekből készült többrétegű önerősített kompozitok égésgátlási lehetőségeit, továbbá fröccsöntéssel gyártott égésgátolt önerősített kompozitokat vizsgáltunk. A teljes mértékben polipropilénből (PP) felépülő kompozitok éghetőségének csökkentése érdekében minden esetben kereskedelmi forgalomban kapható ammónium-polifoszfát (APP) alapú felhabosodó égésgátoló adalékrendszert alkalmaztunk a kompozitok mátrixanyagában.

3.2. Eredmények

3.2.1. Nagymértékben orientált polipropilén szálak és felhabosodó égésgátoló adalékrendszer közti szinergizmus vizsgálata

Többrétegű önerősített (SR) kompozitokban különleges szinergikus égésgátoló hatást figyeltünk meg az APP alapú felhabosodó égésgátoló és a nagymértékben orientált PP szövetek fizikai kölcsönhatásának eredményeként. Hasonló kölcsönhatást éghető polimer és égésgátoló adalék között – amely rendszerint csak jóval kevésbé hatékony, mint a vizsgált önerősített rendszerekben még nem figyelt meg. Önerősített kompozitok esetében mindössze 9% égésgátoló, ami kevesebb, mint fele a rendszerint szükséges IFR adalékmenyiségnek elegendőnek bizonyult az UL 94 szabvány szerinti V-0 besorolás eléréséhez. Emellett az azonos égésgátoló tartalmú, orientálatlan PP mintákhoz képest rendre magasabb oxigénindex (LOI) értékeket és jelentősen lecsökkent hőkibocsátási maximum értékeket mértünk.

Az égésgátolt önerősített kompozitok gyúlékonyságát, szenesedési folyamatát, égési viselkedését és égési maradékát vizsgáló széleskörű analitikai vizsgálatok alapján fontos következtetéseket tudunk levonni, melyek nagyban segítettek a kiemelkedő égésgátoló hatás megértését. Megállapítottuk, hogy a nagymértékben nyújtott PP szálak hő hatására bekövetkező jelentős zsugorodása kulcsfontosságú szerepet tölt be a meglepően kis égésgátoló tartalmú (mindössze 9%) önerősített PP kompozitok önkiló viselkedésében. A vízszintes és függőleges vizsgálat során egyaránt jól megfigyelhető (2. ábra) zsugorodás következtében a megolvadt próbatestek nyúlása és ezáltal új polimer felületek formálódása korlátozott. Ebben az esetben tömörebb szenes felületek alakulnak ki, amelyek hatékonyan szabnak gátat a hő és anyagtranszporttal szemben, s így módon a láng azonnali kialvását eredményezik. Kis mértékben relaxált PP szövetekkel erősített önerősített kompozitok vizsgálatai megerősítették, hogy az égésgátoló adalékrendszer szenesedési mechanizmusát befolyásoló szálak molekuláris orientáltsága kulcsfontosságú paraméter⁵.



2. Ábra. 13% IFR-t tartalmazó erősítetlen (PP-IFR13) és önerősített PP kompozitok (PP-SRC-IFR13) vízszintes és függőleges éghetőségi vizsgálatai.

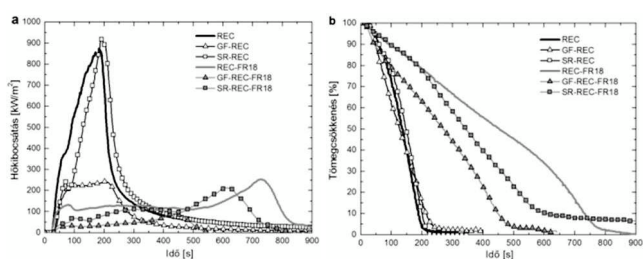
Az előállított égésgátolt önerősített kompozitok – az IFR adalékolás ellenére – kiemelkedő mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek: húzószilárdságuk 90 MPa, perforációs energiájuk 24 J/mm, mintegy 38%-os duktilitási faktor mellett.

Arra következtettünk, hogy adalékmentes, nagymértékben nyújtott (orientált) szálak polimer mátrixba történő ágyazása alapvetően megváltoztathatja egy égésgátló polimer rendszer égési viselkedését (gyúlékonyságát, szenesedési folyamatát, migrációs folyamatait, stb.). Feltételezéseink szerint a leírt kedvező jelenség más polimer típusokban/rendszerekben, más égésgátló adalékokkal vagy más erősítő struktúrák mellett (pl. fröccsöntött önerősített kompozitokban) is kiaknázható.

3.2.2. Égésgátló önerősített polipropilén kompozitok fejlesztése műanyag hulladékból

Poliolefin hulladék mechanikai tulajdonságait sikeresen javítottuk PP erősítő szövetek alkalmazásával: 5-szörös szakító szilárdságot, 2-szeres hajlító szilárdságot és 4-szeres perforációs energia értékeket értünk el. Bár a reciklált mátrix húzó- és hajlítószilárdságát üvegszövet erősítéssel némileg hatékonyabban tudtuk növelni, az önerősített kompozitok környezetvédelmi szempontokból – kisebb sűrűségük és egyszerű újrahasznosíthatóságuk miatt – előnyben részesítendők.

Felhabosodó égésgátló adalékrendszer alkalmazásával jelentősen csökkentettük a többrétegű kompozitok éghetőségét, mindazonáltal az újrahasznosított többrétegű kompozitok kiváló mechanikai tulajdonságait nem befolyásolta számottevően a mátrixrétegekben alkalmazott égésgátló adalék. A speciális égésgátló mechanizmus³ érvényesült az újrahasznosított égésgátló önerősített kompozitokban is; 18% égésgátló tartalom esetén vízszintes és függőleges éghetőségi vizsgálatokon is (UL 94) önkiló viselkedést mutatnak a kompozitok, oxigénindexük magas, 30 v/v%-os, továbbá időben elnyújtott és (mintegy 75%-kal) csökkent hőbocsátási maximummal jellemezhetők (3. ábra) az adalékmentes, erősítetlen referenciához képest.⁶

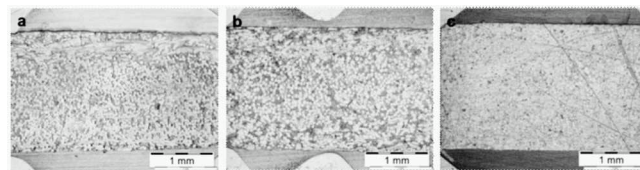


3. Ábra. Égésgátló újrahasznosított minták (a) hőbocsátás és (b) (éghetőanyag-tartalomra vonatkozó) tömegcsökkenés görbéi.

3.2.3. Fröccsöntéssel gyártott önerősített polipropilén kompozitok éghetőségi tulajdonságainak vizsgálata

Elsőként állítottunk elő égésgátló önerősített kompozitokat fröccsöntéssel⁷. Ily módon a hagyományos technológiákkal gyártható 2D lapok mellett 3D termékek előállítás is megvalósítható. Az önerősített PP kompozitok polírozott keresztmetszetéről készített optikai mikroszkópos képek az erősítő szálak és az égésgátló adalék homogén eloszlását tanúsítják (4. ábra). Ezen termékek mechanikai és éghetőségi

szempontokból egyaránt megfelelnek az egyre szigorodó biztonsági előírásoknak, továbbá hulladékká válásuk után egyszerűen újrahasznosíthatók.



4. Ábra. (A) SR-PP, (B) SR-PP_FR10 és (C) SR-PP_FR15 kompozitok (folyásirányra merőleges) polírozott keresztmetszetéről készített fénymikroszkópos képek.

Mindazonáltal, a rövid szálakkal erősített fröccsöntött lapok esetében a végtelen orientált szálak és a felhabosodó égésgátló adalékrendszer között kimutatott szinergizmus³ csak mérsékelten érvényesült. Ebből arra következtettünk, hogy az égésgátló önerősített kompozitok éghetőségi tulajdonságai szempontjából az erősítő szálak hossza, iránya és elrendezése (szerkezete) kulcsfontosságú paraméterek.

4. Biodegradálható kompozitok égésgátlása

4.1. Égésgátló keményítő-alapú kompozitok kifejlesztése

4.1.1. Bevezetés

A keményítő termoplasztikus keményítővé (TPS) egy olcsó hőre lágyuló biopolimerré – alakítható lágyítók (mint például glicerín, glikol, szorbit és cukrok) továbbá magas hőmérséklet és nyírás alkalmazásával. Számos cellulóz alapú szál (mint például a szizál, pamut, bambusz, juta, szalma, farost) használtak a TPS alapú kompozitok merevségének és szívósságának növelésére, valamint vízfelvételének csökkentésére. A TPS-t gyakran blendelik más (bio) polimerekkel, hogy ezáltal csökkentsék a végső termék árát. A társított polimer ridegségének csökkentése által a TPS egyúttal szívósságot növelő adalékként is működhet⁸. Ezen kívül, Reti és munkatársai a keményítő egy speciális funkcióját használták ki, amikor felhabosodó égésgátló adalékrendszer szenesedő komponenseként alkalmazták⁹.

4.1.2. Eredmények

Természetes szálakkal erősített TPS kompozitok égésgátlási lehetőségeit vizsgáltuk. A keményítőt glicerín és egy foszfortartalmú poliol (OP560 modellvegyület) keverékével lágyítottuk annak érdekében, hogy égésgátló TPS mátrixot kapjunk. Az OP560 alkalmazása a glicerín lágyítóhoz képest mintegy 11 perccel elnyújtotta a zselatinizációs folyamat kezdetét. Az OP560 szilárd fázisú szenesítő hatását termogravimetria (TGA) és lézerpirolízis-infravörös spektroszkópia (LP-FTIR) kapcsolt módszerekkel egyaránt kimutattuk, amiből arra következtettünk, hogy az OP560 lágyító égésgátló hatást fejt ki TPS-ben. 15% OP560 alkalmazásával készített égésgátló TPS (TPS-GOP) az UL 94 vizsgálat szerint V-2 kategóriába tartozik, továbbá 8 v/v%-kal magasabb az oxigénindexe, mint a glicerinnel lágyított TPS-é (1. táblázat).

1. Táblázat. Természetes szállal erősített TPS kompozitok UL-94 besorolása and LOI értékei

Minta	UL 94 besorolás	LOI v/v%
TPS-G	HB	23
TPS-GOP	V-2	31
TPS-GOP_Biofibre	HB	29
TPS-GOP_Biofibre_AP	V-0	32
TPS-GOP_Biofabric	HB	30
TPS-GOP_Biofabric_AP	V-0	32

Vágott lencsázakat és vászonkötésű len-kender szöveteket alkalmaztunk erősítőanyagként az előállított égésgátló TPS mátrixokban. A kezeletlen természetes szálakkal erősített TPS kompozitok éghetősége megnőtt, úgymint UL 94 besorolásuk HB maradt és oxigénindexük csökkent (1. táblázat), ezért a bioszálakat mátrixba ágyazás előtt ammónium-foszfát (AP) modellvegyülettel kezeltük. TGA vizsgálati eredményeink azt mutatták, hogy az égésgátló felületkezelés csökkentette a bioszálak kezdeti bomláshőmérsékletét, azonban mintegy 14%-kal növelte a szén maradék mennyiségét. Az AP-val kezelt szálak cone kaloriméterben, 50 kW/m²-es hőfluxus hatására nem gyulladtak be.

Az AP-kezelés hatására a természetes szálak kompozitokban mutatott kanóc hatása megszűnt, amelynek eredményeként a TPS kompozitok elérik a legjobb V-0 besorolást, oxigénindexük magas (32 v/v%) (1. táblázat), továbbá égésüket csökkent hő kibocsátás érték és nagy mennyiségű szén maradék képződése jellemzi. A TPS kompozitok égésgátlása szempontjából az AP-tal kezelt vágott len szálak a szöveteknél kedvezőbbnek bizonyultak, azonban a szöveterősítés nagyobb húzószilárdságot és ütésállóságot eredményezett. A természetes szöveterősítésű, önkiló TPS kompozitok húzó szilárdsága és modulusa mintegy 3-szoros, perforációs energiája pedig közel 8-szoros az erősítetlen referencia TPS-hez képest. Ilyen környezetbarát és égésgátló biokompozitok széleskörű műszaki alkalmazásra tehetnek szert a közeljövőben¹⁰.

Égésgátló hatású lágyító és égésgátló természetes szálak együttes alkalmazása ígéretes koncepciónak bizonyult égésgátló biodegradálható TPS kompozitok előállítására, ezért mindenképpen érdemesnek tartottuk további polimer rendszerekben, mint pl. PLA-alapú kompozitokban is tovább vizsgálni.

4.2. Politejsav-alapú kompozitok égésgátlása multifunkcionális adalékrendszerrel

4.2.1. Bevezetés

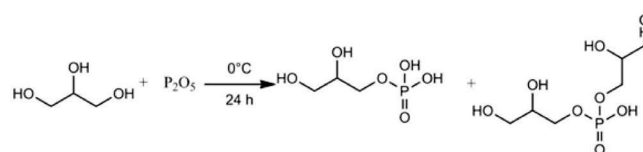
A politejsav (PLA) napjaink egyik legintenzívebben kutatott biodegradálható poliésztere. Ez elsősorban a kedvező mechanikai tulajdonságainak köszönhető, a hagyományos szintetikus polimerekkel ugyanis összevethető szilárdság és merevség jellemzi, emellett jól feldolgozható, UV-álló, nem toxikus, gyártása alacsony energiafelhasználást igényel, továbbá bioegradálható. Szilárdsága és merevsége alapján a PLA műszaki alkalmazásokhoz (pl. építő- vagy közlekedéssipar) is ígéretes jelölt lenne, azonban

szívósságának jelentős növelésére van szükség annak érdekében, hogy a PLA és kompozitjai dinamikus illetve üté igénybevételekkel szemben is ellenállóak legyenek.

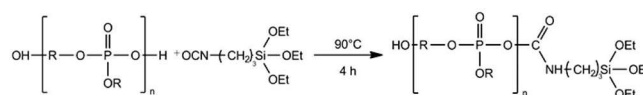
Az irodalomkutatás rámutatott, hogy mostanáig csupán néhány cikk foglalkozott a PLA – a tartós alkalmazásokra legígéretebb biopolimer – égésgátlásával. A legkedvezőbb éghetőségi tulajdonságokat felhabosodó égésgátló adalékokkal érték el. A hagyományos kőolaj-alapú szenesedő komponensek helyettesítése megújuló erőforrásból származó polioloikkal ígéretes útnak bizonyult a zöldé égésgátló rendszerekhez. Mindazonáltal jellemzően nagy adalékmenyiségre volt szükség (20-30 %) a kívánt égésgátlási szint eléréséhez. Ezért új megközelítések alkalmazása illetve új mechanizmusok kiaknázása a PLA égésgátlásában mindenképpen forró kutatási terület. Szintén fontos megemlíteni, hogy természetes szálerősítésű biopolimer kompozitok égésgátlására eddig csak kevés kutatás irányult. A terület kutatóinak a kis termikus stabilitással, a természetes szálak kanóc hatásával, valamint kompatibilitási problémákkal kell szembenéznük.

4.2.2. Eredmények

Természetes szálakkal erősített PLA/TPS biokompozitok égésgátlásához új foszfortartalmú multifunkcionális adalékokat állítottunk elő. Égésgátló TPS előállítása érdekében foszfortartalmú poliolt, glicerín-foszfátot (GP) (5. ábra) alkalmaztunk a keményítő lágyítására. A módosított keményítő megnövelt szenesítő hatást fejtett ki PLA-ban, és ezáltal csökkent éghetőségű PLA/TPS keverékek keletkeztek. Másrészt egy olyan új reaktív felületkezelőszert (PSil) állítottunk elő (6. ábra), amellyel a lencsázakat kezelve a foszfor-szilícium szinergizmus kiaknázható. A PLA/TPS és PLA/TPS-GP keverékek oxigénindexe egyaránt csökkent, amikor kezeletlen lencsázakkal társítottuk őket. Ez a szálak anyagokra jellemző, hátrányos kanóchatás teljes mértékben megszűnt, amikor az előállított foszforos szilánnal felületkezeltek a szálakat. A bioszálak esetében nagymértékű szenesedést értünk el (TGA-ban 500 C-on 47% szén maradék) anélkül, hogy a cellulóz alapú szálak hőstabilitása számottevően csökkent volna.

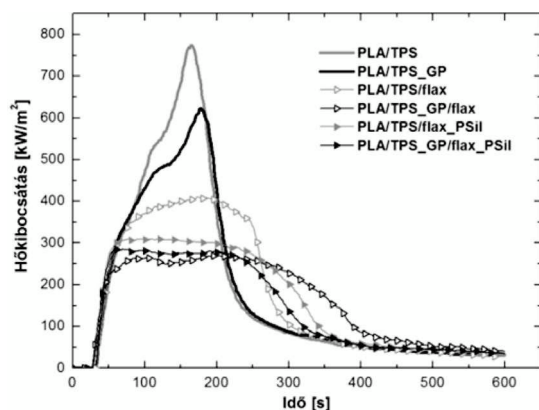


5. Ábra. Glicerín-foszfát előállítása.



6. Ábra. A foszfortartalmú reaktív szál felületkezelőszert (PSil) előállítás.

Ha az égésgátló lágyítót kombináltuk a PSil-kezelt len szálakkal, a referencia biokompozitokhoz képest 30%-os hő kibocsátási maximum csökkenést értünk el (7. ábra). A lágyító és a szál kezelőszert foszfortartalma (mintegy 0,65%) önmagában azonban kevésnek bizonyult ahhoz, hogy önkiló kompozitokat kapjunk. Mindazonáltal, alkalmazásuk mellett mindössze 10% APP elegendő volt a V-0 kategória, és magas 33 v/v%-os oxigénindex eléréséhez.



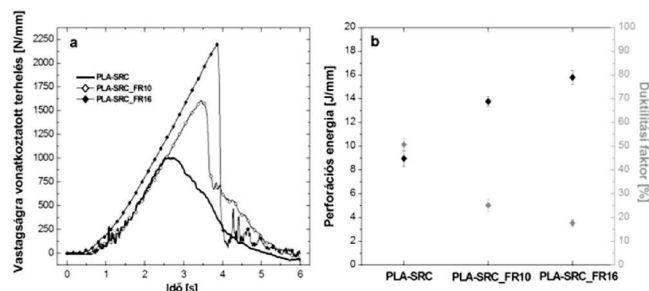
7. Ábra. Az előállított PLA/TPS alapú biokompozitok hőlibocsátási görbéi.

Amennyiben foszfortartalmú vegyületet alkalmaztunk az erősítő szálak felületén és a biodegradálható mátrixanyagban egyaránt, megfelelő szilárdságú és merevségű, hatékonyan égésgátolt kompozitokat állítottunk elő. Általánosan elmondható, hogy az előállított égésgátolt biokompozitok húzó- és hajlító mechanikai tulajdonságai összevethetők egy átlagos polipropilénnel¹¹.

5. Újrahasznosítható és biodegradálható, égésgátolt önerősített politejsav kompozitok kifejlesztése

Égésgátolt önerősített politejsav (PLA) kompozitok fejlesztésével a PLA két eredendően hátrányos tulajdonságát törékenységet és nagyfokú éghetőséget egyszerre tudtuk kiküszöbölni. Nagymértékben kristályos PLA multifilament és teljes mértékben amorf PLA mátrix filmek rétegelésével állítottunk elő adalékmentes és égésgátolt önerősített PLA kompozitokat. Az önerősítés kimagasló ütésállóságot kölcsönzött a PLA-nak anélkül, hogy hátrányosan befolyásolta volna annak szilárdságát, merevségét, újrahasznosíthatóságát vagy biodegradálhatóságát; míg az IFR adalék montmorillonittal kombinálva jelentősen csökkentette az eredendően igen gyúlékony PLA éghetőségét.

16% égésgátló tartalom mellett az önerősített PLA kompozitok vízszintes és függőleges gyújtás után is önkioltónak bizonyultak, azaz UL 94 V-0 kategóriába sorolandók, oxigénindexük magas, 34 v/v%, továbbá cone kaloriméterben mért hőlibocsátási maximum értékük 50%-kal, az égésük során kibocsátott összes hőmennyiségük pedig mintegy 40%-kal kisebb, mint az adalékmentes erősítetlen illetve önerősített PLA megfelelő értékei. Mivel a PLA szálak a fő teherviselők, az égésgátló szemcsék a mátrixban nem okoztak számottevő csökkenést az önerősített kompozitok húzó- illetve hajlítószilárdságában, ugyanakkor a kompozitok merevsége nőtt az adaléktartalommal. Az égésgátló adalék hatására csökkent a mátrix rétegek viszkozitása, amely azonban az égésgátolt önerősített kompozitok esetében jobb konszolidáltságot eredményezett. Ennek következtében az önerősített PLA kompozitok ütőszilárdsága nőtt az égésgátló tartalom függvényében; a hatékonyan égésgátolt kompozit (PLA-SRC_FR16) perforációs energiája igen kiemelkedő, 16 J/mm (8. ábra).



8. Ábra. Az önerősített PLA kompozitok a) ejtő súlyos vizsgálata során rögzített tipikus vastagságra vonatkoztatott terhelés-idő görbéi és b) perforációs energia és duktilitási faktor értékei.

Vitathatatlan környezeti előnyeik mellett úgymint megújuló erőforrás, újrahasznosíthatóság és valószínűsített biodegradálhatóság – az előállított önerősített PLA kompozitoknak különösen égésgátolt formában a hagyományos, kőolaj-alapú polimer kompozitokkal összevethető mechanikai jellemzőik vannak, mind a statikus (húzó- és hajlító- szilárdság és modulus) mind a dinamikus (ütésállóság és tárolási modulus) mechanikai tulajdonságok tekintetében¹².

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik a következő személyeknek a segítségükért: Marosi György témavezető, Víg András konzulens, Igricz Tamás, Szolnoki Beáta, Bárány Tamás, Kmetty Ákos. A munka kapcsolódik a „Minőség-orientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához (Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002), valamint az OTKA K76346, OTKA K112644 és NN8246 projektjéhez.

Hivatkozások

1. Capiati, N. J.; Porter, R. S. *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 1671–1677.
2. Karger-Kocsis, J.; Bárány, *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *92*, 77–94.
3. Vajna, B.; Patyi, G.; Nagy, Zs.; Bódis, A.; Farkas, A.; Marosi, G. *J. Raman. Spectrosc.* **2011**, *42*, 1997–1986.
4. Bocz, K.; Bárány, T.; Toldy, A.; Bodzay, B.; Csontos, I.; Madi, K.; Marosi G. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 79–86.
5. Bocz, K.; Igricz, T.; Domonkos, M.; Bárány, T.; Marosi, G. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 2445–2451.
6. Bocz, K.; Toldy, A.; Kmetty, Á.; Bárány, T.; Igricz, T.; Marosi, G. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 220–227.
7. Vadas, D.: Szakdolgozat **2014**
8. Huneault, M. A.; Li, H. *Polymer* **2007**, *48*, 270–280.
9. Reti, C.; Casetta, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S.; Delobel, R. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 628–635.
10. Bocz, K.; Szolnoki, B.; Wladyka-Przybylak, M.; Bujnowicz, K.; Harakály, G.; Bodzay, B.; Zimonyi, E.; Toldy, A.; Marosi, G. *Polimery* **2013**, *58*, 385–394.
11. Bocz, K.; Szolnoki, B.; Marosi, A.; Tábi, T.; Wladyka-Przybylak, M.; Marosi G. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *106*, 63–73.
12. Bocz, K.; Domonkos, M.; Igricz, T.; Kmetty, Á.; Bárány, T.; Marosi, G. *Compos. Part A* **2015**, *70*, 27–34.

Development of environmentally friendly flame retarded polymer composites

To serve the realization of sustainable development, the industries will be forced by increasingly strict environmental-focused legislation to replace their conventional (e.g. glass fibre reinforced) polymer composites by more environmental-friendly alternatives; the use of recyclable or biodegradable polymeric materials is urged. Therefore, developments towards recyclable and biodegradable polymer composites with good mechanical properties and a low environmental impact are nowadays extensively examined by researchers. Nevertheless, in order to reduce the number and danger of fire risk scenarios, flame retardancy needs to be improved simultaneously with the mechanical performance of the newly developed polymer composites.

In this work, developments towards improvement in competitiveness of environmentally friendly polymer composites were addressed. Following the principles of “eco-design”, recyclable self-reinforced composites, and bio-based composites with biodegradability potential were produced. During the composite development process, besides striving for achieving competitive mechanical performance, safety, environmental and economic aspects were considered as well.

Self-reinforced polymer composites have various advantages over conventional composites, including high mechanical performance to weight ratio and recyclability, however, the need for unique and well-controlled processing techniques makes their production rather costly, which currently largely reduces their competitiveness. Therefore, new solutions are required in the quality assurance of SRC prefabricates and parts. For high-throughput, in-line quality inspection, only non-destructive techniques can be considered, still these have been rarely studied in the literature.

In this work, Raman spectrometry is proposed as a new, non-destructive characterization method for the quality assessment of self-reinforced polymer composites.

Self-reinforced polymer composites have found mainly applications in transportation and electronics fields, where fire hazard is an issue. Although the application of self-reinforced composites, made entirely of highly flammable polymeric components, is accompanied with a high fire-risk, to date no research were conducted towards their flame retardation.

We have found that owing to a previously unknown flame retardant mechanism, namely the synergistic interaction between highly oriented polymer fibres and intumescent flame retardant system, for self-reinforced polypropylene composites high level of flame retardancy can be achieved at significantly lower loading level than required in non-reinforced polypropylene matrix. It was shown that

high-performance self-reinforced composites can be obtained by using secondary raw materials as well. Furthermore, on the example of preparation of flame retarded self-reinforced composites by injection moulding technique, an alternative, industrially relevant, production possibility was demonstrated.

The use of natural fibres as reinforcement in biopolymer matrix offers the advantage of creating fully bio-based and/or biodegradable (“green”) composites of improved mechanical properties. A large variety of such natural fibre-biopolymer combinations are being investigated in the literature as potential materials for industrial applications.

The survey of the literature shows that up to now there are only few papers devoted to the flame retardancy of PLA, the most promising biopolymer for durable applications. The best fire retardant performance was reached by intumescent approach. Replacement of conventional petrol-based carbonizing agents with polyols originating from renewable resources proved to be a promising way towards green flame retardant systems. However, generally high loadings (20-30 wt%) were necessitated to reach the required level of flame retardancy. Therefore, exploring new approaches and mechanisms in the flame retardancy of PLA is a hot research area. It is also noteworthy, that the flame retardancy of green composites, composed of biopolymer matrix and natural fibre reinforcement, is barely studied in the literature. The researchers in this field have to face the challenges of low thermal stability and candlewick effect of natural fibres and compatibility issues as well.

In this work, multifunctional additives, having plasticizing, thermal stabilizing and/or compatibilising effect besides flame retardant action, were synthesized and applied with the aim to reduce the amount (and cost) of flame retardants required in bio-based polymer composites. Thermoplastic starch was used as cheap bio-based charring agent in polylactic acid, and its functionality could be further enhanced when a multifunctional phosphorus-polyol was used for plasticizing starch. In order to support the integrated approach not only the matrices but also the reinforcing biofibres were flame retarded. A new reactive modifier was synthesized for this purpose, which made the parallel improvement of fire retardancy and thermal stability possible.

In addition, the complex requirement of recyclability and fire retardancy of a biocomposite could be met by developing flame retarded self-reinforced polylactic acid composites. Besides their indisputable environmental benefits such as renewable source, recyclability and probable biodegradability, the manufactured self-reinforced polylactic acid composites prove to have competitive mechanical characteristics with conventional petrol-based polymeric composites, both in respect to static (tensile and flexural strength and stiffness) and dynamic mechanical properties (impact resistance and temperature dependent storage modulus), especially when flame retarded.

Karbének szerepe molekulák reaktivitásának megváltoztatásában: szerkezet, előállítás – molekulahangolás

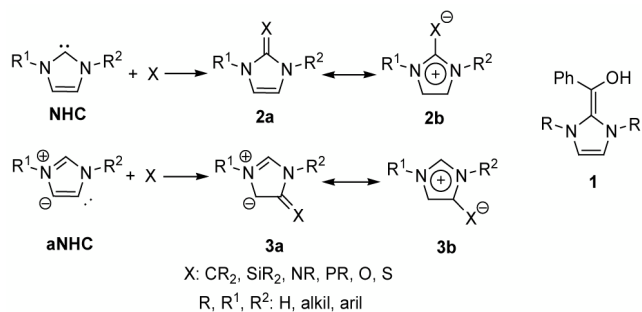
KELEMEN Zsolt* és NYULÁSZI László

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Szent Gellért tér 4., 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a karbének kémiája¹ – köszönhetően különleges elektronszerkezetüknek és széles körű alkalmazásuknak – intenzíven kutatott területté vált.

A karbének, azon belül a stabil szingulett karbének kitűnő nukleofilek a szénen található magános elektronpárnak köszönhetően, ezért elektrofilekkel (protonnal, aldehidekkel, polarizált kettőskötést tartalmazó vegyületekkel, átmeneti fémekkel) könnyen reakcióba lépnek. Ugyanakkor elektronszerkezetük másik jellemzője a magános párra merőlegesen elhelyezkedő üres *p* karakterű pálya, mely π -akceptor tulajdonságot kölcsönöz a molekulának. A szingulett karbének stabilizálásában nagy szerepe van a π -donor csoportoknak, melyek egyúttal a π -akceptor tulajdonság finomhangolását is lehetővé teszik. A magános pár és a π -akceptor tulajdonságú üres pálya együttes jelenlétének köszönhető, hogy a szingulett karbének bizonyos hasonlóságot mutatnak a közzismerten változatos katalitikus hatású átmeneti fémekkel.² A fent leírt donor és akceptor tulajdonságoknak köszönhetően e vegyületek kölcsönhatások révén képesek megváltoztatni egy adott molekula szokásos polarizációs viszonyait (inverz reaktivitás, umpolung), így stabilizálva vagy éppen aktiválva azt, ezáltal akár katalitikus folyamatokat megvalósítva (umpolung organokatalízis). A különleges elektronszerkezetük következtében nem csak átmeneti fémekkel, hanem a *p*-mező elemeivel (és ezek vegyületeivel) is képesek adduktokat képezni, kis molekulákat (CO ,³ H_2 ,⁴ NH_3 ,⁴ P_4 ⁵) aktiválni.



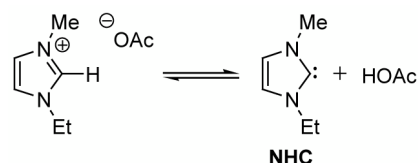
1. Ábra. NHC, aNHC és a Breslow-intermedierek (1) szerkezete és a belőlük levezethető Breslow-intermedierek analógok (2, 3).

A karbének közül a leggyakrabban alkalmazott szerkezetek az *N*-heterociklusos karbének (NHC 1. ábra). Közülük kiemelten fontos az imidazol-2-ilidén, melynek kevésbé stabil izomerje az abnormális NHC-k (aNHC) közé tartozó imidazol-4-ilidén. Ez utóbbi mezoionos vegyület kémiáját, előnyös tulajdonságait csak a közelmúltban kezdték vizsgálni.⁶

* e-mail: kelemen.zsolt@mail.bme.hu

Doktori munkám során a karbének olyan vegyületeivel, illetve olyan reakciókkal foglalkoztunk, ahol a karbén hatására megváltozik egy adott molekula reaktivitása. Itt – szerves kémiai jelentősége miatt – kiemelő a karbén és aldehyd reakciójából számos szén-szén kapcsolási reakció (benzoin-kondenzáció, Stetter-reakció) köztiterméként kialakuló úgynevezett Breslow-intermedierek (1),⁷ mely tulajdonképpen az aldehydnek karbénvaló reakciója során kialakuló hidroxikarbénálalakult izomerje. A Breslow-intermedierek számos más heteroatomot is tartalmazó analógja, köztük a dezoxi-Breslow-intermedierek (2, X=CH₂) (2 és 3) is ismert, azonban ezen vegyületek kötősszerkezetét, stabilitását, lehetséges reaktivitását mindeztáig csak töredékesen vizsgálták.

Munkánk másik fő – és az előzőekkel több szempontból is összefonódó – iránya az olyan reakciók vizsgálata, ahol alternatív karbénforrásként imidazólium-acetát ionos folyadékok szerepelnek. Korábbi munkákban az imidazólium alapú ionos folyadékok és a karbének közt az ionos folyadékhoz adott külső bázis teremtett kapcsolatot, ami deprotonálja az imidazólium kationt, így kialakítva karbént. Kutatócsoportunk korábban megmutatta, hogy bázikus anion (például acetát) esetében gázfázisban karbének keletkeznek,⁸ s noha a karbénket folyadékfázisban mindeztáig nem sikerült kimutatni, jelenlétüket közvetetten bizonyította, hogy megfelelő reakcióban csapdázhatóak voltak.⁹



2. Ábra. Az EMIM-Ac-ban kialakuló egyensúly.

Munkám során ezért megvizsgáltam, hogy az erősen bázikus imidazólium-acetát ionos folyadékokban milyen mértékben keletkeznek karbének külső bázis hozzáadása nélkül, így például viselkedhetnek-e organokatalizátorként, egyesítve az ionos folyadékok előnyös tulajdonságait és a karbének reaktivitását. Lehetséges-e, és ha igen hogyan, és milyen mértékben a különböző karbén-adduktok keletkezése, így például az ionos folyadékokban fizikailag amúgy is jól oldódó szén-dioxid megkötése. Noha eddig még magasabb hőmérsékleten is csak a 2-es helyzetű szén-dioxid addukt keletkezéséről számoltak be, felmerül a kérdés, hogy a körülmények megfelelő megválasztásával keletkezhetnek-e abnormális szén-dioxid adduktok.

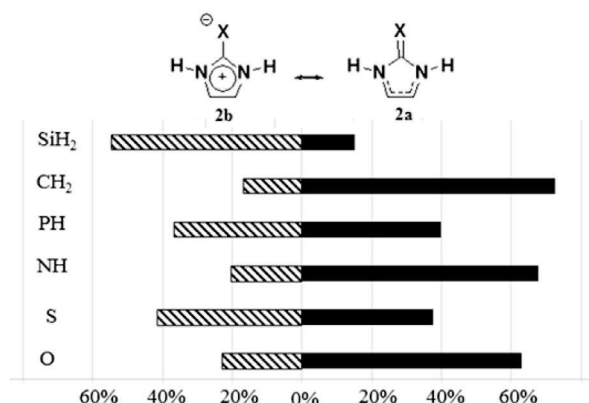
2. Alkalmazott módszerek

Miután napjainkban a számítási kémia és a kísérleti kémia egyenrangú, egymást kiegészítő tudományterületek, ezért minden esetben próbáltuk a kvantumkémiai számítások segítségével megjósolt eredményeket kísérletekkel is alátámasztani, illetve a kísérleti eredményeket számításokkal vizsgálni, a reakciómechanizmus, a reaktivitás jobb megértése céljából. A számítások és a kísérletek részletes leírása a doktori munkát képző közleményekben található.¹⁰⁻¹³

3. Eredmények

3.1. A dezoxi-Breslow-intermediér és analóg vegyületeinek stabilitása és reaktivitása^{10,11}

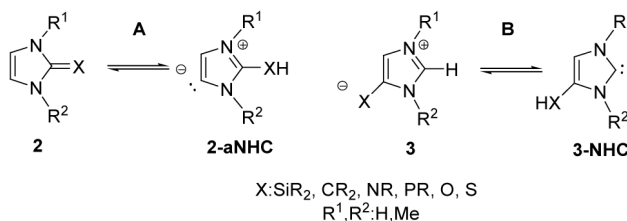
Annak érdekében, hogy az átpolarizálódás (umpolung) jelenségét a különböző heteroatomokat tartalmazó rendszerek esetén is tanulmányozzuk, helyettesített dezoxi-Breslow-intermediér analóg vegyületek (**2** és **3**, 1. ábra) esetében megvizsgáltuk azok kötősszerkezetét azt megállapítandó, hogy a heteroatom és az imidazólium gyűrű közti kötést egyszeres (és ilid jellegű), vagy kettős kötésként írhatjuk le. Mindehhez elméleti kémiai számításokat végeztünk.



3. Ábra. **2a** és **2b** szerkezetek súlya százaléklban az NRT analízis alapján (a kis súllyal szereplő nem-klasszikus szerkezetek miatt az ábrából nem adódik ki 100%).

Az NRT analízis (aminek segítségével egy adott vegyület rezonancia szerkezeteihez hozzárendelhetjük azok súlyát) alapján megállapítható (3. ábra), hogy az első sor elemeinek esetében a kettős kötést tartalmazó szerkezetek súlya nagyobb (**2a**), addig a kén és foszfor helyettesített származékok esetében az ilides szerkezetek (**2b**) súlya számottevően növekszik, a szilícium esetén pedig egyértelműen az ilides szerkezetek hozzájárulása a legnagyobb, ami tökéletes összhangban van azzal a korábbi megállapítással,¹⁵ hogy a szilícium vegyületeiben a legkevésbé hajlamos kettőskötést kialakítani. Hasonló trend figyelhető meg **3** analógok esetében is. Ez utóbbi vegyületek tulajdonságainak vizsgálatakor fontos kérdés a H-shift tautóméria vizsgálata. Megállapítottuk (4. ábra), hogy amíg az *A* egyensúly esetében a két izomer közt olyan nagy az energiakülönbség, hogy nem figyelhetünk meg H-shift tautomeriát, addig a *B* egyensúly esetében X=O és S helyettesítők esetében a **3-NHC** forma, X=CR₂ és SiR₂ esetében a **3** szerkezet rendelkezik nagyobb stabilitással. Az X=PR és az irodalomból ismert X=NR vegyületek

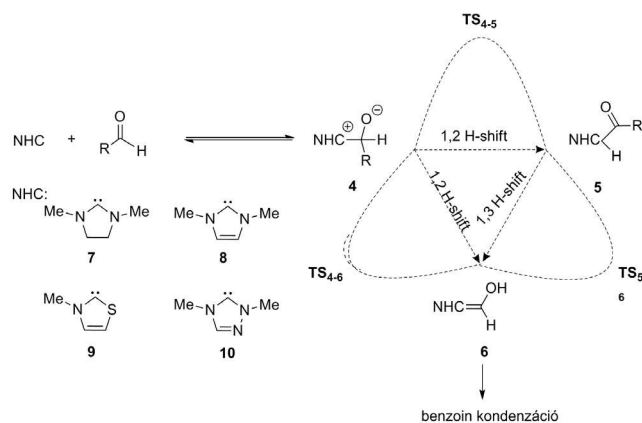
esetén a különbség kicsi (<4-5 kcal/mol B3LYP/6-311+G** számítási szinten), ami szubsztituensekkel finomhangolható, vagyis ezen vegyületek esetén a karbén forma jelenlétével is számolni kell.



4. Ábra. **2** és **3** lehetséges H-shift tautomerei (**2-aNHC** és **3-NHC**).

3.2. Lehetséges karbén-aldehid adduktok egymásba alakulásának lehetősége

Magáról a benzoin kondenzáció kulcsintermediereként számon tartott Breslow-intermedierről mindeztidáig hiányosak az információk, noha néhány esetben megmutatták ezen intermediér kialakulásának feltételeit.¹⁴ A benzoin kondenzáció első lépéseiben 3 különböző addukt keletkezik, melyek egymáshoz viszonyított relatív stabilitását és egymásba alakulásuknak lehetőségét vizsgáltuk. Minden általunk vizsgált karbénre (5. ábra) az **5** forma bizonyult a legstabilabbnak (kivéve **7** karbén és formaldehid esetében, ahol **6** adódott stabilabbnak), azonban a fenti intermedierek egy protonátadással könnyen egymásba alakulhatnak, ezáltal egy dinamikus egyensúlyt kialakítva. A protonátmenet többféleképpen mehet végbe például monomolekuláris, bimolekuláris mechanizmussal, oldószer közvetítésével, melyek közül feltehetően a monomolekuláris mechanizmusnak lesz a legnagyobb a gátja, azonban proton-szegény, erősen bázikus környezetben és kis koncentráció esetén ez a legvalószínűbb egymásba alakulási lehetőség (5. ábra: TS_{4,5}, TS_{4,6} és TS_{5,6}).



5. Ábra. Karbén-aldehid adduktok egymásba alakulásának lehetősége különböző NHC-k (**7-10**) és aldehidek (R=H, Me, Ph) esetén.

Amíg TS_{4,6} és TS_{5,6} esetében minden vizsgált karbénre magas gátakat kaptunk (67,3-70,8 és 34,7-42,3 kcal/mol B3LYP/6-311+G** számítási szinten) acetaldehid esetében, addig TS_{4,5}-ra valamelyest alacsonyabb gát (18,0-23,4 kcal/mol) adódott.

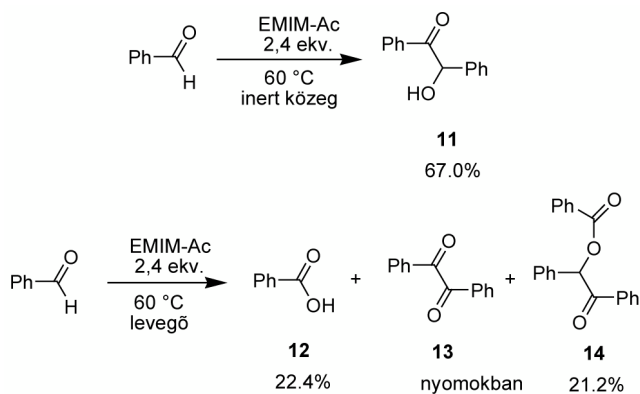
Miután a benzoin kondenzáció nehezen írható le máshogy, mint az inverz reaktivitással rendelkező Breslow-

intermedieren keresztül, így megállapítható, hogy híg oldatokban és protonban szegény közegben nem figyelhetünk meg organokatalitikus aktivitást, miután csupán **4** és **5** keletkezhet. Érdemes megemlíteni, hogy 2015-ben gázfázisú mérésekkel igazolták¹⁶ az általunk korábban megjósolt eredményeket, miszerint monomolekulárisan gátolt a Breslow-intermedier kialakulása.^{12, 17}

3.3. Egy organokatalitikus ionos folyadék¹²

Az inverz polaritást hordozó Breslow-intermedier kialakulásának lehetőségét vizsgáltuk EMIM-Ac ionos folyadékban külön bázis hozzáadása nélkül. E kísérletekhez a karbén egyik legjellemzőbb katalitikus reakcióját a benzoin kondenzációt választottuk. Amíg szobahőfokon inert atmoszféra alatt nem tapasztaltunk reakciót benzaldehiddel, addig a reakcióelegyet 60 °C-ra melegítve, jó termeléssel (67%) kaptuk a kívánt **11** terméket (6. ábra).

A reakció ¹H-NMR spektroszkópia segítségével *in situ* is nyomon követtük és **4** O-protonált formájának jelenlétét észleltük már szobahőfokon is, összhangban más kutatócsoport eredményeivel.⁹ Ez alapján megállapítható, hogy már szobahőmérsékleten keletkeznek karbénok, melyek benzaldehiddel reagálva **4**-et adnak, ami a reakcióelegyben megprotonálódik. Miután maga a benzoin kondenzáció csak magasabb hőmérsékleten figyelhető meg, így megállapítható, hogy a reakció sebességmeghatározó lépése feltehetően az O-protonált forma deprotonálódása, ami során a Breslow-intermedier alakul ki. Változtatva az aldehid - ionos folyadék arányt megfigyelhető az O-protonált forma feldúsulása. A mechanizmus megértése és pontosabb leírása a kutatócsoportunkban jelenleg is folyó intenzív kutatás részét képezi.



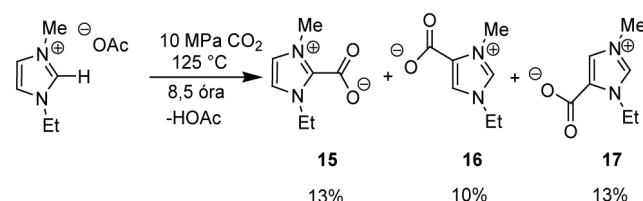
6. Ábra. EMIM-Ac organokatalitikus reakciói inert atmoszférában és levegőn.

A fentiekkel ellentétben, nem inert atmoszférában, levegőn megismételve a reakciót benzooesav (**12**, 6. ábra), benzil (**13**) és **14** keletkezését tapasztaltuk. Amíg **12** és **13** keletkezését oxidáció útján benzaldehiddel, illetve **11**-ből származtathatjuk, addig **14** egy hidroacilezési reakcióban keletkezik benzaldehid és **13** reakciójából. E reakciók mind NHC-katalizálta folyamatok, amik jól mutatják, hogy az EMIM-Ac-ban kialakuló karbén koncentráció megfelelően nagy számos organokatalitikus reakció megvalósulásához. Az oxidáló szer tekintetében kézenfekvő a levegő oxigénje, azonban az irodalomban ismertek NHC-katalizálta szén-dioxid redukciós folyamatok,¹⁸ így ezt a

lehetőséget is érdemes volt megvizsgálni. Noha szén-dioxid atmoszférában többször sikerült hasonló kitermeléssel kapni **12-14** termékeket, továbbá a reakció melléktermékeként keletkező szén-monoxidot sikerült IR-spektroszkópia segítségével kétséget kizáróan detektálnunk¹⁹ e reakciók során reprodukálhatósági problémák merültek fel.

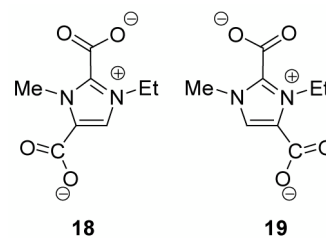
3.4. aNHC-szén-dioxid addukt keletkezése imidazólium-acetát ionos folyadékokban¹³

Amíg EMIM-Ac és szén-dioxid reakciója során légköri nyomáson még magas hőmérsékleten is csupán **15** keletkezéséről számoltak be, addig ezt a kísérletet 10 MPa nyomáson és 125 °C-on megismételve **15** mellett **16** és **17** keletkezését is tapasztaltuk (7. ábra). **16** és **17** jelenlétét a reakcióelegyben kétdimenziós NMR mérésekkel is alátámasztottuk.



7. Ábra. EMIM-Ac-ban keletkező **15-17** adduktok 10 MPa nyomáson és 125 °C-on 8,5 óra elteltével.

Kvantumkémiai számítások segítségével megállapítottuk, hogy **16** és **17** nem rendelkezik **15**-nél nagyobb termodinamikai stabilitással, EMIM-Ac-ban való keletkezésüknek és stabilizációjuknak magyarázata a bázikus acetát ion jelenléte, mely nagyobb kölcsönhatást alakít ki **16** és **17** vegyületekkel. A rendszer folyamatosan nagy bázikusságát a szuperkritikus szén-dioxid biztosítja, miután feldúsul benne a reakció melléktermékeként keletkező ecetsav, amit gázkromatográfiás méréseink is alátámasztottak.



8. Ábra. **18** és **19** anionos dikarboxilát származékok szerkezete, melyekből szén-dioxid veszteséssel és az azt követő protonálódással alakulhatnak ki **16** és **17** termékek.

Kvantumkémiai számításaink megmutatták, hogy többféle mechanizmus szerint is megvalósulhat **16** és **17** kialakulása (8. ábra: **18** és **19** dikarboxilátokon keresztül végbemenő, abnormális karbén kialakulásán keresztül vagy aromás nukleofil szubsztitúcióval), melyek közül a legvalószínűbb **18** és **19** dikarboxilátokon (8. ábra) keresztül végbemenő reakciómechanizmus.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük Dr. Hollóczki Oldamur, Dr. Nagy József, Prof. Rainer Streubel (Bonn) és csoportja, Dr. Székely Edit, Péter-

Szabó Barbara, Prof. Barbara Kirchner (Bonn) és csoportja hozzájárulását a közös munkáinkhoz. Köszönettel tartozunk a BASF-nek a kutatáshoz biztosított ionos folyadékokért, illetve a cégnél eltöltött 3 hónapos szakmai gyakorlatért.

Hivatkozások

- (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92. (b) Kirmse, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767. (c) Canac, Y.; Soleilhavoup, M.; Conejero, S.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857. (d) Bertrand, G. *React. Intermed. Chem.* **2004**, 329-373. (e) Arduengo III, A. J.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209. (f) Vignolle, J.; Cattoen, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333. (g) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810-8849. (h) Martin, D.; Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Organometallics* **2011**, *30*, 5304-5313. (i) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485-496. (j) Waters, J. B.; Goicoechea, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 80-94.
- Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389-399.
- Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488-3491.
- Frey, G. D.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- Masuda, J. D.; Schoeller, W. W.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052-7055.
- (a) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596-609. (b) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478. (c) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275. (d) E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556-557.
- R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726.
- Hollóczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Németh, B.; Veszprémi, T.; Nyulászi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004.
- Rodriguez, H.; Gurau, G.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3222.
- Kelemen, Z.; Streubel, R.; Nyulászi, L. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 41795-41802.
- Majhi, P. K.; Schnakenburg, G.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L.; Gates, D.; Streubel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10080-10083.
- Kelemen, Z.; Hollóczki, O.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5362-5364.
- Kelemen, Z.; Péter-Szabó, B.; Székely, E.; Hollóczki, O.; Firaha, D.; Kirchner, B.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13002-13008.
- (a) Mahatthananchai, J.; Bode J. W. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 192-197. (b) Paul M.; Breugst M.; Neudoerfl J.; Sunoj, R. B.; Berkessel A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5044.
- Schleyer, P. v. R.; Kost, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105-2109.
- Tian, Y.; Lee, Y. K. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6831-6838.
- Hollóczki, O.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6014-6022.
- (a) Nair, V.; Varghese, V.; Paul, R. R.; Jose, A.; Sinu, C. R.; Menon, R. S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2653. (b) Wang, X.; Lim, Y. N.; Lee, C.; Ji, M.; Kangb, E. J.; Jang, H. Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24922-24926. (c) Gu, L.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 914.
- Kelemen, Z.; Hollóczki, O.; Pasinszki, T.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *nem közölt eredmények*.

Adduct formation by carbenes: structure and preparation – molecular tuning

Carbenes are subvalent compounds with only 6 electron on the valence shell. Due to their specific structural properties and their wide applicability they were extensively investigated during the past decades.¹ The most applied structural motif of carbenes is the N-heterocyclic carbene (NHC in Scheme 1) in particular imidazole-2-ylidene, which has a less stable isomer the imidazole-4-ylidene called abnormal NHC (aNHC) with attractive properties being explored only very recently.⁶

Imidazol-ylidenes form adducts with several molecules, changing often their original polarity and thus reactivity. Among these the adducts the so called Breslow-intermediates⁷ are of particular importance (Scheme 1). These compounds are formed from the reaction of the NHC with aldehydes and after isomerisation they facilitate C-C bond formation reactions, such as the benzoin condensation. Although Breslow-analogues containing heteroelements (**2** and **3** X=CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S in Scheme 1) are also known, they were not investigated in detail, furthermore no structural studies on the analogous aNHC adducts were carried out.

The Breslow intermediate (**1** in Scheme 1) should form in the reaction of an aldehyde and a carbene precursor, which is an azolium salt in the presence of added base, which facilitates the formation of the NHC by deprotonation. In this respect it was of high interest, whether imidazolium acetate, featuring the basic acetate ion has a sufficient NHC concentration to provide the Breslow-intermediate, allowing then the benzoin condensation. The possibility to use imidazolium-acetate as an NHC precursor came from a recent result from the research group: the NHC having

been detected from the vapour of imidazolium-acetate,¹⁶ albeit no direct evidence was found for the presence of the carbene in the liquid phase. A further topic of our studies – is tightly connected to the above discussed field – the investigation of the reaction in which imidazolium acetate ionic liquids act as alternative NHC-source. Although our research group could detect the presence of NHC in the vapour of imidazolium acetate unambiguously, there is no spectroscopical evidence for the formation of NHC in liquid phase. Thus the question arises whether the concentration of NHC could be enough high to observe organocatalytic activity, furthermore formation of other NHC adducts are possible, especially the carbon dioxid adducts due its role in the environment.

During my PhD work we have used computational chemistry in a parallel fashion with the synthetic work to understand the observations and also to predict the behaviour and reactivity of the investigated systems.

First the bonding situation of the different deoxy-Breslow-intermediate analogues (**2** in Scheme 1) and their abnormal form (**3** in Scheme 1) was investigated to establish the bonding character between the imidazole unit and heteroatom.^{10,11} While the first row elements exhibit larger double bond character (**2a**) according the NRT analysis, the ylidic character increases significantly in case of S and P and in case of Si the ylidic character (as expected) is overwhelmingly large due to the reduced isovalent hybridization. Analogues of **3** exhibit similar trends.

During the investigation of possible H-shift tautomeric equilibrium (Scheme 4) it was established that in case of equilibrium A the energy difference between the two H-shifted form too high to observe tautomeric equilibrium (the **2-aNHC** form is always less

stable). Despite in case of equilibrium B **3**-NHC form is more stable than the zwitterionic **3** in the case of Si and C, for heteroatoms O and S reversed. For the N (in agreement with the earlier reports) and P analogues, the energy difference is small (<4-5 kcal/mol at B3LYP/6-311+G** level of theory) between the two H-shifted forms giving rise to a possible tautomeric equilibrium, which could be fine-tuned by substituents.

During the investigation of the different NHC aldehyde adducts it was revealed that the most stable isomeric form of the NHC-aldehyde adduct was **5** (Scheme 5) for all of the investigated NHC (**7-10**) (except in the case of **7** and formaldehyde where **4** was the most stable one). While the interconversion via a protonation-deprotonation sequence via a solvent assisted mechanism is possible the monomolecular mechanism has a large barrier, ($TS_{4,5}$, $TS_{4,6}$ and $TS_{5,6}$ in Scheme 5). While in case of acetaldehyde $TS_{4,6}$ and $TS_{5,6}$ are quite high (67.3-70.8 and 34.7-42.3 kcal/mol at B3LYP/6-311+G** level of theory) for all of the investigated NHCs, $TS_{4,5}$ exhibit somewhat lower barrier (18.0-23.4 kcal/mol). Since without the inversely polarized Breslow-intermediate the mechanism of the benzoin condensation is hard to describe, it could be established that no organocatalytic activity could be observed in proton arm condition (e.g. in the gas phase), and only **4** and **5** but not the Breslow-intermediate (**6**) is formed.

During the investigation of the organocatalytic activity of the EMIM-Ac ionic liquids one of the most investigated catalytic

reaction of carbenes, the benzoin condensation was chosen.¹² While at room temperature no reaction was observed, after heating the reaction mixture at 60 °C benzoin (**11**) was formed with good yield (Scheme 6). When the reaction was carried out under air other oxidized products were isolated such as benzoic acid (**12** in Scheme 6), benzil (**13**) and an ester (**14**). While the formation of **12** and **13** could be described with an oxidation step from benzaldehyde and **13**, **14** could be formed during a hydroacylation step in the reaction of benzaldehyde and **13**. Since all of these reaction were catalyzed by NHC-s, it could be established that the NHC concentration in the EMIM-Ac is high to act as organocatalyst.

While in the reaction of EMIM-Ac and carbon dioxide under atmospheric pressure only the formation of **15** was reported earlier, when we carried out this experiment at 10 MPa and 125 °C not only **15**, but also **16** and **17** were formed (Scheme 7).¹³ Quantum chemical calculations revealed that **16** and **17** has no higher stability than **15**, the explanation of the formation and stabilization of these adducts could only be given considering the presence of the basic acetate anion. The high basicity of the system was ensured by the supercritical carbon dioxide, which extracts the acetic acid according to our gas chromatographic measurements. Several possible reaction mechanism was suggested according to our quantum chemical calculations. It is likely that our observation on the slow conversion of the initially formed **15** to **16** and **17** (at 125 °C and 10 MPa carbon dioxide pressure) proceeds via a dicarboxylate (**18** and **19** in Scheme 8), which is certainly further favored by the large carbon dioxide concentration.

Foszfor heteroatomot tartalmazó koronaéterek szintézise és molekuláris felismerése

SZABÓ Tamás és HUSZTHY Péter*

BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szent Gellért tér 4., 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A szupramolekuláris kémia napjainkban meghatározó szerepet tölt be számos tudományterületen. E témakör fontos részét alkotják a makrociklusok, ezen belül is kiemelhetők a koronaéterek. A koronaéterek felhasználhatósága rendkívül széleskörű, szenzor-, szelektor-molekulaként, vagy fázistranszfer katalizátorként is elterjedten alkalmazzák ezeket a vegyületeket. Az ilyen típusú molekulák működésének alapja a molekuláris felismerés, mely során egy gazdamolekula (esetünkben a koronaéter) kiválaszt egy vendégmolekulát a körülötte lévő közegből (vagy molekulahalmazból), és azzal stabil komplexet képez másodlagos kötőerők létesítése révén. Ezt 'host-guest' kapcsolatnak nevezzük, melyre a természetben is számos példát találunk, mint például a valinomicin-kálium ion komplex, az anitest-antigén kapcsolat vagy a DNS kettős csavarjának kialakulása.

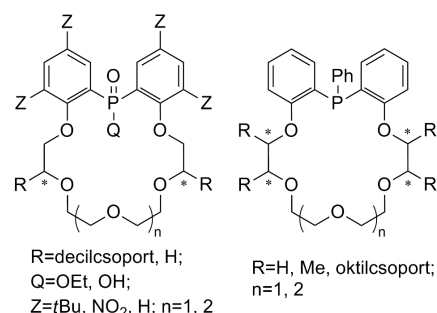
Az, hogy a szintetikus úton előállított vegyületek esetében is elindulhatott a molekuláris felismerés vizsgálata, C. J. Pedersen nevéhez köthető, aki egy véletlen folytán előállította a dibenzo-18-korona-6 étert, és rájött, hogy az ilyen típusú makrociklusok a korábbi ismeretekhez képest szokatlan komplexképző képességgel rendelkeznek.¹ A koronavegyületek főleg fémionokkal és ammónium-ionokkal képeznek komplexet, a felismerés során donor-akceptor típusú kapcsolat jön létre a gazda- (makrociklus) és vendégmolekula (ion) között.^{2,3} Az ezirányú kutatások idővel kiterjedtek semleges molekulák, anionok és szerves kationok komplexálására képes vegyületek előállítására és tanulmányozására is.⁴

A koronaéterek egy speciális csoportját alkotják a deprotonálható makrociklusok. Ezeknek a savanyú protont tartalmazó molekuláknak a különlegessége, hogy deprotonálódás után a kationokkal az ion-dipól kölcsönhatáson kívül elektrosztatikus vonzást is létesítenek, mely tulajdonság növeli a szelektivitást. A szakirodalomban számos esetben közölték savanyú protont tartalmazó makrociklusok előállítását és felhasználási lehetőségeit.⁵⁻⁹

Az első foszfor heteroatomot tartalmazó makrociklust 1974-ben publikálták T. H. Chan és munkatársai.¹⁰ Ezek a vegyületek nem koronaéterek voltak, a foszfor-egységeket oligoetilén láncok kötötték össze. Ezután sorban jelentek meg a legváltozatosabb formájú koronaéterek is, rendkívül széleskörű alkalmazási lehetőségekkel.

Munkánk során diarilfoszfinsav egységet tartalmazó akirális, és királis, lipofil koronaéterek és azok prekursorainak előállításával, majd az így kapott lipofil makrociklusok transzportáló képességének széleskörű vizsgálatával

foglalkoztunk. Az akirális makrociklusok szubsztituens-függő pK_a értékeinek vizsgálatára is sor került. Kutatásaink kitértek trivalens foszforatomot tartalmazó koronaéterek szintézisére is a foszfinsavészter-foszfinoxid átalakítás után, utóbbiak foszfinokká történő redukálásával. Ezek a makrociklusok alkalmasak lehetnek homogénfázisú katalitikus reakciókban katalizátor-ligandumként való alkalmazásra. A kutatások középpontjában álló vegyületek általános képleteit az 1. ábra mutatja be.



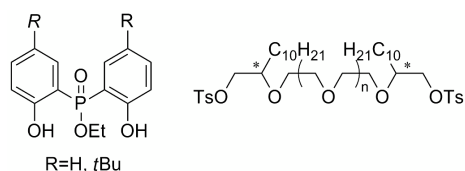
1. Ábra. Az előállított foszfor heteroatomot tartalmazó koronaéterek.

2. Eredmények

A továbbiakban új foszforatomot tartalmazó koronaéterek előállítását és felhasználási lehetőségeik vizsgálatát ismertetjük.

2.1. A lipofil deprotonálható enantiomertiszta koronaéterek szintézise

A makrociklusok előállításához az alábbi két kulcsintermediert (2. ábra) állítottuk elő. A reakciók során ügyelnünk kellett a kiralitáscentrumok kialakítására megfelelő optikai tisztasággal, illetve a továbbalakítás során, annak megtartására.

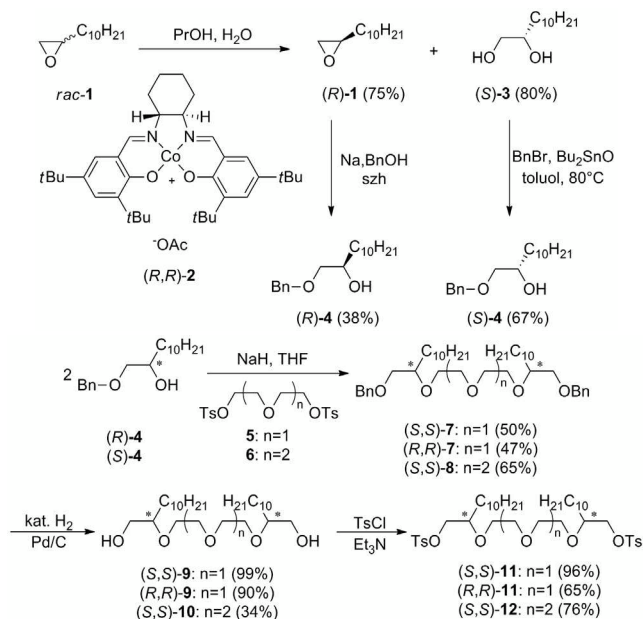


2. Ábra. A makrociklizáció kulcsintermedierei.

Az oligoetilénlikol-ditozilátok szintézisének a (rac)-1 racém 1,2-epoxidokéből indultunk ki. Az enantiomereket sikeresen el tudtuk választani egymástól az (R,R)-2 Salen típusú katalizátor felhasználásával egy irodalmi leírás alapján.¹¹ Sikeresen alakítottuk tovább mindkét

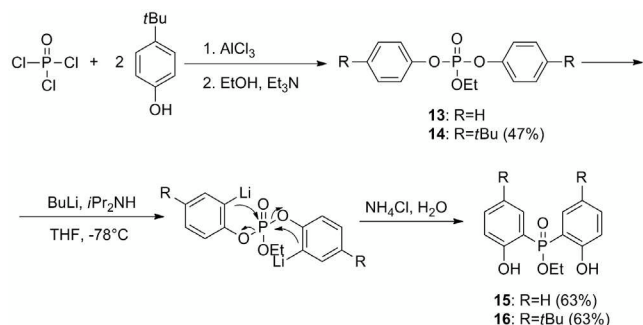
* Tel.: +36-1-4631071; fax: +36-1-4633297; e-mail: huszthy@mail.bme.hu

antipódot, így elértük, hogy minél kevesebb hulladék keletkezzen a szintézisben, valamint lehetőség nyílt a makrociklusok mindkét enantiomerjének előállítására. Így azt is vizsgálhattuk, hogy van-e valamilyen különbség az alkalmazhatóságukban. A **4** primer hidroxilcsoportjukon benzilcsoporttal védett alkoholokat nátriumhidriddel deprotonáltuk, majd di-, illetve trietilénglikol-ditoziláttal kapcsoltuk. A benzil-védőcsoportokat katalitikus hidrogénezéssel távolítottuk el, majd tozil-kloriddal alakítottuk ki a megfelelő távozócsoportokat, így jutottunk az (S,S)-**11**, (R,R)-**11** és (S,S)-**12** kulcsintermedierekhez (3. ábra).¹²



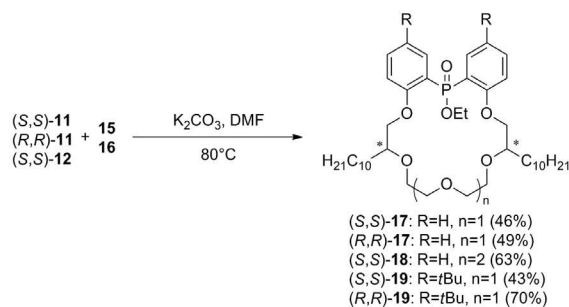
3. Ábra. Az enantiomertiszta oligoetilénglikol-ditozilátok szintézise.

A **15** és **16** etil-foszfínátokat irodalmi leírás¹³ alapján, illetve ahhoz hasonló módon állítottuk elő. A *tert*-butil-szubsztituált származék esetében foszforoxikloridból indultunk ki, és a szubsztituálatlan vegyületnél elvégzett lépésekhez hasonlóan végeztük el a reakciókat. Egy intramolekuláris S_N reakció majd protonálódás után jutottunk a **15** és **16** kulcsintermedierekhez (4. ábra).¹⁴



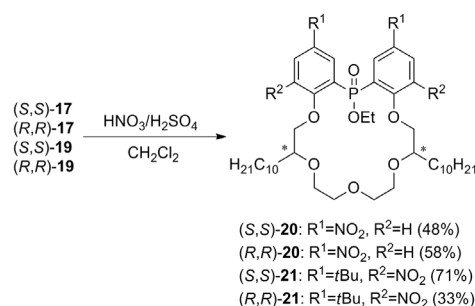
4. Ábra. Etil-foszfínátok szintézise.

A gyűrűzárásokat kálium-karbonát bázis jelenlétében hajtottuk végre dimetilformamid oldószerben. A kálium-ionok az előrendezettség kialakulásában is szerepet játszottak, mintegy maguk köré tekerték az oligoetilén-származékokat (templáthatás). A gyűrűzárások a makrociklizációs eljárásokhoz képest megfelelő, illetve jó termelésekkel játszódtak le (5. ábra).^{12,14}



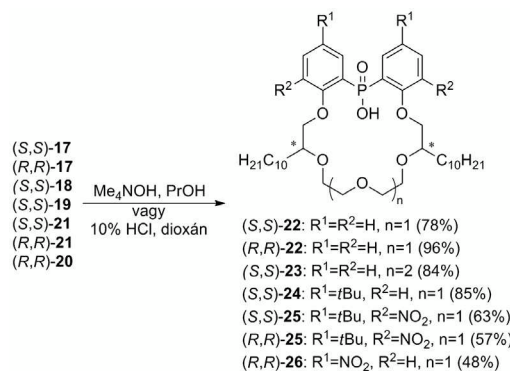
5. Ábra. Makrociklizációs reakciók.

Az aromás gyűrűn elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó deprotonálható koronaétereket is kívántuk vizsgálni. Ehhez először előkísérleteket végeztünk, de a **15** és **16** etil-foszfínát prekursorok nitrálása nem hozott sikert, ezért a már gyűrűzárt makrociklusokat nitráltuk, így szimmetrikusan módosított vegyületekhez jutottunk (6. ábra).¹⁴



6. Ábra. A koronaéterek nitrálása.

A foszfinsav egységet tartalmazó deprotonálható makrociklusokat az etil-észter funkció hidrolízisével kaptuk. Korábban az irodalomban sósavas dioxánt használtak a reakcióban hasonló vegyületek esetén, azonban alacsony termeléssel kapták a foszfinsavakat.¹⁵ A makrociklusok nagy



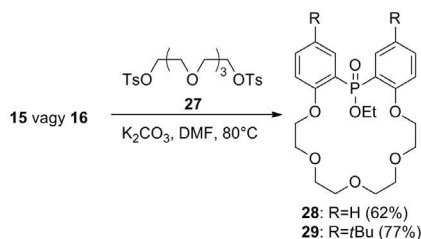
7. Ábra. Az etil-foszfínát egységet tartalmazó makrociklusok hidrolízise.

résznél sikerült lúgos körülmények között megvalósítanunk a hidrolízist, rövidebb reakcióidő alatt jobb termeléseket értünk el. Az (R,R)-**20** dinitro-származék bázikus körülmények között erősen bomlott, ezért ebben az esetben a vizes sósav és dioxán elegyében végzett hidrolízissel sikerült a kívánt termékhez jutnunk (7. ábra).^{12,14}

Az aromás gyűrűkön módosított koronaéterekkel analóg szerkezetű, lipofil oldalláncot nem tartalmazó akirális

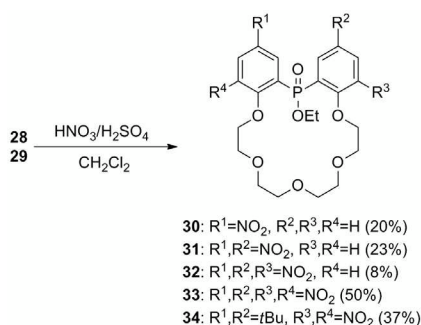
koronaétereket is előállítottunk. Ezek a vegyületek jobb oldhatósággal rendelkeznek vízben, ezért lehetőség nyílt a pK_a értékek pontos meghatározására. Előzetes számítások kimutatták, hogy a lipofil lánc megléte, vagy hiánya nem befolyásolja számottevően a makrociklusok savasságát, így az akirális vegyületeknél mért értékekből következtethettünk a királis lipofil származékok savasságára, mely egy rendkívül fontos tulajdonság a deprotonálható koronaéterek felhasználhatóságával kapcsolatosan.¹⁶

A királis makrociklusokhoz hasonló módon állítottuk elő az akirális származékokat is. A **27** tetraetilenglikolditoziláttal a **15** vagy a **16** etil-foszfinátot reagáltattuk, így a szakirodalomban már közölt **28**,¹⁷ illetve az új **29** makrociklusokhoz jutottunk (8. ábra).



8. Ábra. Az akirális makrociklusok előállítása.

A nitrocsoportokat a **28** és **29** származékok nitrálásával vittük be, a **28** koronaéter egy-, kettő-, három- és négyszeresen nitrált származékát is sikerült előállítanunk (9. ábra).



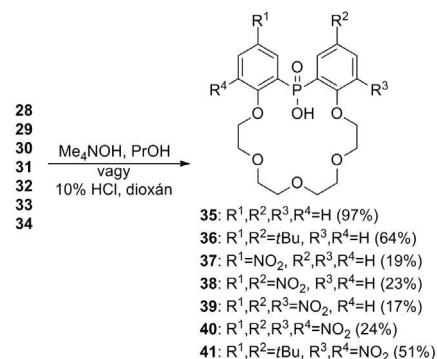
9. Ábra. A koronaéterek nitrálása.

A deprotonálható koronaétereket itt is az etilészterek hidrolízisével kaptuk. Ebben az esetben is figyelniünk kellett a makrociklusok stabilitására, a nitrocsoportokat tartalmazó származékokat savasan kellett hidrolizálnunk, így kaptuk a **35-41** koronaétereket, melyek pK_a értékeit sikeresen meghatároztuk (10. ábra).¹⁶

2.2. Az előállított lipofil deprotonálható koronaéterek transzportjának vizsgálata

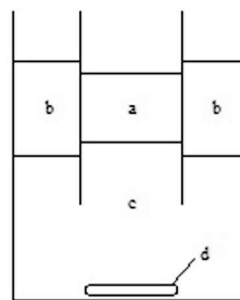
Az előállított lipofil, enantiomertiszta koronaéterek, mint transzporter ligandumok (ionoforok) transzportjait folyadéktömb-membrán-cellában vizsgáltuk. A kísérleteink kiterjedtek fémionok, illetve akirális és királis ammóniumionok transzportjára, továbbá a transzportfolyamatra ható tényezőket is széleskörűen vizsgáltuk.^{12,14}

A transzportokat egy henger alakú üvegedényben hajtottuk végre, amelynek közepén egy üvegcső került



10. Ábra. A foszfinsav-etilészter egységet tartalmazó akirális koronaéterek hidrolízise.

rögzítésre, ez utóbbi nem ért le az edény aljáig (11. ábra), ilyen módon egy olyan szerkezethez jutottunk, melybe ha egy víznél nagyobb sűrűségű, azzal nem elegyedő folyadékból megfelelő mennyiséget töltöttünk, akkor az két részre osztotta az edényt, melyek között csak az adott folyadékon (membránon, **c**) keresztül volt összeköttetés, ezt a két részt alkalmaztuk adó- (**a**) és szedőfázisként (**b**). A folyadékmembrán folyamatot homogenizálását mágneses keverő (**d**) segítségével biztosítottuk.



11. Ábra. A transzporthoz használt folyadéktömbmembrán-cella.

A vizsgált transzport egy pH-gradiens által létrehozott folyamat, melynek működése a következőképp foglalható össze. Az adófázis a transzportálandó vendégmolekulák vizes oldata, melynek pH-ja nagyobb a vizsgált ionofor pK_a -jánál. A membránban oldott formában található az ionofor, melynek elég lipofilnek kell lennie ahhoz, hogy sem komplexként, sem komplexátlan formában ne hagyja el a membránt. A membrán közti össze a adófázist a szedőfázissal. Utóbbi egy olyan vizes oldat, melynek pH-ja a transzporter ligandum pK_a -jánál alacsonyabb érték. Egy fontos kritérium a transzport megvalósulásához, hogy transzporter nélkül nem juthat át a vendégmolekula a membránon. Ha ezek a feltételek megvalósulnak, az ionofor akár a vendégmolekulák teljes mennyiségét átszállíthatja az adófázisból a szedőfázisba, koncentrációgradiens ellenében is. Így tehát megvalósítható az ún. 'aktív transzport'.

A fémionokkal végzett transzport eredményeit az 1. táblázat tartalmazza, melyből az látszik, hogy egyik ligandum sem transzportálja számottevően egyik vizsgált fémiont sem. A méretének megfelelően a kisebb üreggel rendelkező makrociklus jobban transzportálja a nátriumiont, míg a nagyobbal rendelkező a káliumiont.¹²

1. Táblázat. Fémiontranszport.

Sorszám	Ion	Transzportált fémion mennyiség (%) 24 óra után	
		Ligandum	(S,S)-22 (S,S)-23
1	Li ⁺		3 2
2	Na ⁺		6 3
3	K ⁺		2 6
4	Cs ⁺		<1 <1
5	Ca ²⁺		3 2
6	Mg ²⁺		<1 <1
7	Zn ²⁺		4 4
8	Cu ²⁺		2 1

Az előállított makrociklusokat alkalmazva vizsgáltuk különböző akirális protonált aminok transzportját. A kísérletekben a primer aminok szubsztituenseinek, illetve az aminok rendűségének hatását vizsgáltuk. Kitértünk egy kiválasztott amin transzportja esetén az ionofor szubsztituáltságának hatásvizsgálatára, továbbá a benzil-aminon keresztül megvizsgáltuk a transzport kinetikáját. Bebizonyítottuk, hogy a folyamat pH-gradiens által szabályozott, és a koncentrációgradiens ellenében is működik. Az eredményeket a 2. 3. és 4. táblázatokban mutatjuk be.

A 2. táblázat az (S,S)-22 és (S,S)-23 üregméretükben eltérő makrociklusok primer aminokkal végzett 24 órás transzportereredményeit tartalmazza. Látható, hogy mindkét koronaéter jóval nagyobb sebességgel szállítja a szerves aminokat, mint a fémionokat. Kiemelkedően megnövekedett a fluxus az aralkil-aminok esetén.

2. Táblázat. Primer aminok transzportja.

Sorszám	Amin	Transzportált amin mennyiség (%) 24 óra után	
		Ligandum	(S,S)-22 (S,S)-23
1			
2	<i>n</i> -Bu-NH ₂		14 15
3	<i>i</i> -Bu-NH ₂		13 9
4	<i>t</i> -Bu-NH ₂		13 7
5	Bn-NH ₂		46 45
6	4-MeO-C ₆ H ₄ -CH ₂ -NH ₂		36 30
7	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -NH ₂		97 90

A koronaéterek aromás gyűrűjének szubsztituáltsága is befolyásolta a transzportképességet, ezeket az eredményeket a 3. táblázat tartalmazza. Elmondható, hogy a nitrocsoportok jelenléte csökkentette a transzportot, mely a korábbi pK_a mérések alapján azt jelenti, hogy a ligandum savassága nem az elsődleges sebesség-meghatározó tényező, a komplex konformációja, lipofilitása lehet inkább a meghatározó tényező.

3. Táblázat. Transzport függése a ligandum szerkezetétől.

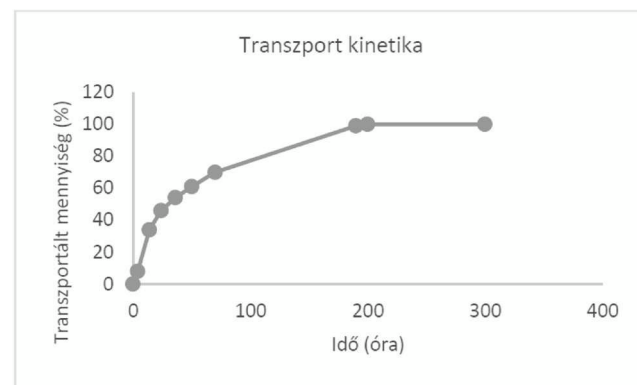
Sorszám	Ligandum	Transzportált amin mennyiség (%) 24 óra után
1	(S,S)-22	46
2	(S,S)-24	51
3	(S,S)-25	41
4	(R,R)-26	37

Az (S,S)-22 és (S,S)-23 makrociklusokat felhasználva vizsgáltuk az aminok rendűségének transzportra gyakorolt hatását. Eredményeink alapján a rendűség növekedésével nő a transzport sebessége (4. táblázat).

4. Táblázat. Transzport függése az amin rendűségétől.

Sorszám	Amin	Transzportált amin mennyiség (%) 24 óra után	
		Ligandum	(S,S)-22 (S,S)-23
1	Bn-NH ₂		46 45
2	Bn-NHMe		55 51
3	Bn-NMe ₂		67 69

Az aminok transzport-kinetikájának vizsgálatához az (S,S)-22 makrociklust választottuk, és a benzil-amin transzportja volt a modellfolyamat. Eltérő időtartamú kísérleteket hajtottunk végre, az eredményt az 1. diagramon ábrázoltuk. Látható, hogy a koncentráció-gradiens ellenében is működik a transzport, jóllehet egyre csökkenő sebességgel.



1. Diagram. A transzport időbeli lefutásának ábrázolása.

A szintetizált enantiomertiszta koronaéterek királis aminok enantiomerjeivel egymással diasztereomer viszonyban lévő komplexeket képeznek, amelyek stabilitása, és képződési-, valamint disszociációs sebessége eltérő, így várható lehet az ilyen típusú vegyületekkel végzett racém, királis ammóniumionok transzportjánál az enantiomer-szelektivitás fellépése. Korábban a szakirodalomban ilyen típusú pH-gradiens által létrehozott enantioszelektív transzportról nem számoltak be az ismereteink szerint.

A vizsgálatainkhoz a racém 1-feniletill-amin (PEA) és a racém fenilglicinolt választottuk. Az enantiomer-szelektív transzportok ideális körülményeit széleskörű vizsgálatokat végezve határoztuk meg. A legjobbnak vélt körülmények között, azaz 1M amin·AcOH adófázis, 1 mM enantiomertiszta ionofort tartalmazó diklórmetán membrán,

2% sósavoldat, 18°C hőmérséklet, és 4 órás transzportidő alkalmazásával végrehajtottuk az (*S,S*)-**22**, (*S,S*)-**24**, (*S,S*)-**25** és (*R,R*)-**26** ligandumok transzportáló-képességének vizsgálatát. A transzport sebessége nagymértékben nőtt a szubsztituált koronaéterek esetén, azonban a szelektivitás csökkent, a szubsztituensek minősége, és helyzete nem befolyásolta számottevően a kísérletek kimenetelét (5. táblázat).

5. Táblázat. A makrociklusok szubsztituáltságának hatása az enantiomerszelektív transzportra.

Sorszám	Ligandum	Transzportált aminosav mennyisége (%)	ee (%)
1	(<i>S,S</i>)- 22	14	13
2	(<i>S,S</i>)- 24	31	4
3	(<i>S,S</i>)- 25	30	2
4	(<i>R,R</i>)- 26	29	4

A fenilglicinollal végzett előkísérletek azt mutatták, hogy jóval lassabb a transzport ezen vendégmolekula esetén, ezért a transzportidőt 4 órától 24 órára változtattuk, a többi körülményt a PEA-nál optimálisnak ítéltén tartottuk. A szubsztituensek ebben az esetben sem voltak különös hatással a transzport sebességére, kis mértékű enantiomerszelektivitást itt is tapasztaltunk (6. táblázat). Az enantiomerszelektív transzport vizsgálata kapcsán elmondható, mind a PEA, mind a fenilglicinol esetében, hogy a szedőfázisban a koronaéter konfigurációjával megegyező konfigurációjú vendégmolekula enantiomer dúsult, azaz a homokirális komplexeknek gyorsabb a transzportja mindkét amin esetében.

6. Táblázat. Fenilglicinol transzportja.

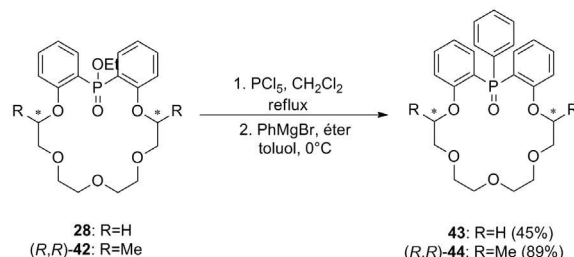
Sorszám	Ligandum	Transzportált aminosav mennyisége (%)	ee (%)
1	(<i>S,S</i>)- 22	24	12
2	(<i>S,S</i>)- 24	24	17
3	(<i>S,S</i>)- 25	23	7
4	(<i>R,R</i>)- 26	21	3

2.3. Trifenilfoszfin-egységet tartalmazó koronaéterek szintézise

Felmerült az az elképzelés, hogy az előállított koronaéterek, illetve az azokhoz vezető intermedierek átalakításával könnyedén trivalens foszfinvegyületekhez juthatnánk. Az irodalomban ismert foszfinsavak és foszfinészterek átalakítása a vegyületek savkloridjain keresztül.^{18,19}

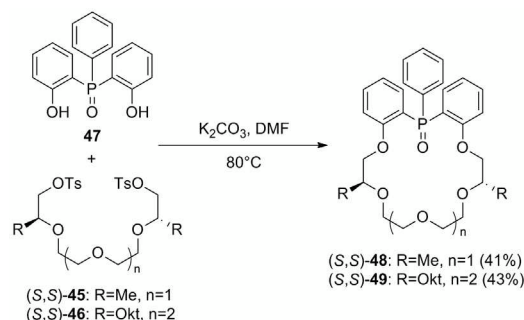
Két úton állítottuk elő a trifenilfoszfinoxid-egységet tartalmazó koronaétereket. Az egyik megoldásként etilfoszfinát makrociklusokat alkalmaztunk kiindulási vegyületként. Kísérleteink során az ismert **28**-at,²⁰ és a dimetilszubsztituált (*R,R*)-**42**-öt²⁰ használtuk kiindulási vegyületként. A műveletnél a savklorid előállítását egy korábbi leírásból adaptáltuk erre az átalakításra, foszfor(V)kloriddal reagáltattuk a **28** és (*R,R*)-**42** etilésztereket, majd a termékek izolálása nélkül reagáltattuk tovább az intermediereket fenilmagnézium-bromiddal és jó, illetve kiváló termeléssel

jutottunk a **43** és (*R,R*)-**44** trifenilfoszfinoxidokhoz (12. ábra). **43**-at előállították korábban a megfelelő trifenilfoszfin-származék oxidációjával, azonban sokkal alacsonyabb termeléssel jutottak az adott származékokhoz, és nem jellemezték megfelelően a termékeiket.²¹



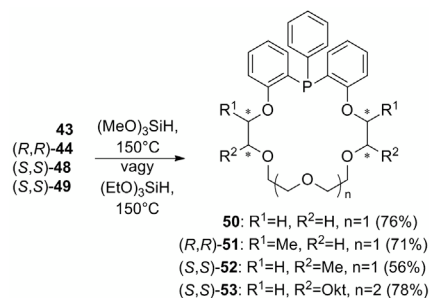
12. Ábra. A fenilcsoport bevétele.

A másik eljárásban az ismert úton előállított¹⁵ (*S,S*)-**45** és (*S,S*)-**46** ditionátokat reagáltattuk a **47**²² foszfinoxiddal. A reakciókörülményeknek az etilfoszfinát analogonok gyűrűzárásánál ismertetett, jó termeléseket szolgáltató rendszert választottuk, azaz kálium-karbonát bázist használtunk dimetilformamid oldószerben, és a reakció hőmérsékletét 80°C-on tartottuk, így megfelelő termelésekkel jutottunk az enantiomertiszta (*S,S*)-**48** és (*S,S*)-**49** koronaéterekhez (13. ábra).²³



13. Ábra. Foszfinoxid makrociklusok szintézise.

Sikeresen alkalmaztuk a trimetoxiszilánt a **43**, az (*R,R*)-**44** és az (*S,S*)-**49**, illetve a trietoxiszilánt az (*S,S*)-**48** koronaéterek deoxigénezésére, és jó termeléssel jutottunk a célvegyületekhez (14. ábra).²³



14. Ábra. Redukció szilánokkal.

3. Összefoglalás

Kutatásaink során sikeresen kidolgoztunk egy eljárást enantiomertiszta, lipofil, deprotonálható koronaéterek szintézisére. Racém, könnyen hozzáférhető kiindulási anyagokat választottunk. A (*rac*)-**1** vegyület mindkét

optikai izomerjét megfelelő enantiomertisztasággal továbbalakítottuk, így nem képződött az optikailag aktív anyag feléből hulladék, és a makrociklusok mindkét enantiomerjét előállítottuk. A kémiai átalakítások során jó termeléseket értünk el, és hét az irodalomban korábban nem ismert deprotonálható koronaétert [(*S,S*)-22-(*R,R*)-26] szintetizáltunk. Az utóbbiakhoz vezető intermedierek nagy része is új vegyület volt, ezeket megfelelően karakterizáltuk. A makrociklusokkal, mint ionoforokkal pH-gradiens által mediált transzportfolyamatokat valósítottunk meg. Vizsgáltuk királis aminok enantiomerszelektív elválasztását is, egyes esetekben kismértékű szelektivitást tapasztaltunk. Korábban ilyen típusú vizsgálatokra az irodalomban nem volt példa.

Előállítottunk a lipofil koronaéterekkel analóg szerkezetű akirális, az aromás gyűrűkön módosított makrociklusokat is, ezen származékok pK_a értékeit kísérleti úton sikerült meghatározni, amelyek ismerete segít a transzportfolyamatok működésének megértésében.^{12,14,16}

Sikeresen szintetizáltunk trifenilfoszfin-egységet tartalmazó koronaétereket [50-(*S,S*)-53] is, a foszfinoxid – foszfin redukcióra kidolgoztunk egy könnyen kivitelezhető, jól működő eljárást. Ezek a vegyületek alkalmasak lehetnek homogén katalitikus rendszerekben katalizátorligandum szerepkör betöltésére, akár enantioszelektív átalakítások során is.²³

4. Kísérleti rész

A szintetikus munka során preparatív szerves kémiai módszereket alkalmaztunk. A reakciók előrehaladását vékonyréteg-kromatográfiával követtük. Az anyagok tisztítására oszlopkromatográfiát, preparatív vékonyréteg-kromatográfiát, átkristályosítást, illetve vákuumdesztillációt alkalmaztunk. Az anyagok tisztaságának ellenőrzésére vékonyréteg-kromatográfiát, olvadáspontmérést, illetve optikai forgatóképesség-mérést használtunk. Az előállított vegyületek szerkezetét IR, ^1H és ^{13}C NMR, tömegspektroszkópiái, valamint elemi analízis módszerekkel igazoltuk. A transzport kísérletek során az átvitt ionok mennyiségét a szedőfázis bepárlásával, majd a visszamaradt sók tömegének mérésével határoztuk meg. Az enantiomer-szelektív transzportok esetében a szedőfázisban kalibrált királis HPLC mérés segítségével állapítottuk meg az átvitt ionmennyiséget, és az enantiomer-tisztaságot. Az egyes vegyületek előállításának részletes leírása a hivatkozott közleményeinkben^{12,14,23} megtalálható.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk az NKFIH-nak (korábban OTKA Iroda, K112289) és az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programnak a kutatáshoz szükséges anyagi háttér biztosításáért.

Hivatkozások

1. Pedersen, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89, 2495.
2. Schröder, G.; Petersen, J. *Pure and Applied Chemistry* **1988**, 60, 445.
3. Inoue, Y.; Gokel, G. W. *Cation Binding by Macrocycles*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1990.
4. Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; Second ed.; Wiley: Chichester, West Sussex, UK, 2009.
5. McDaniel, C. W.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *Heterocycles*; **1990**, 30, 665.
6. Bradshaw, J. S. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **1997**, 29, 221.
7. Talanov, V. S.; Talanova, G. G.; Bartsch, R. A. *Tetrahedron Letters* **2000**, 41, 8221.
8. Huszthy, P.; Kertész, J.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M.; Redd, J. T. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2001**, 38, 1259.
9. Tsubaki, K.; Tanaka, H.; Kinoshita, T.; Fuji, K. *Tetrahedron* **2002**, 58, 1679.
10. Chan, T. H.; Ong, B. S. *The Journal of Organic Chemistry* **1974**, 39, 1748.
11. Pouysegue, L.; Chassaing, S.; Dejugnac, D.; Lamidey, A. M.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J. M.; Quideau, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 3552.
12. Szabó, T.; Hirsch, E.; Tóth, T.; Huszthy, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2014**, 25, 1443.
13. Dhawan, B.; Redmore, D. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, 51, 179.
14. Szabó, T.; Hirsch, E.; Tóth, T.; Müller, J.; Riethmüller, E.; Balogh, G. T.; Huszthy, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, 26, 650.
15. Székely, G.; Csordás, B.; Farkas, V.; Kupai, J.; Pogány, P.; Sánta, Z.; Szakács, Z.; Tóth, T.; Hollósi, M.; Nyitrai, J.; Huszthy, P. *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, 2012, 3396.
16. Szabó, T.; Dargó, G.; Szentjóni, H.; Tóth, T.; Oláh, J.; Leveles, I.; Vértessy, B.; Németh, T.; Balogh, G. T.; Huszthy, P. *Publikálásra előkészítve* **2016**.
17. Székely, G.; Farkas, V.; Párkányi, L.; Tóth, T.; Hollósi, M.; Huszthy, P. *Structural Chemistry* **2010**, 21, 277.
18. Keglevich, G.; Kovács, A.; Tőke, L.; Újszászy, K.; Argay, G.; Czugler, M.; Kálmán, A. *Heteroatom Chemistry* **1993**, 4, 329.
19. Keglevich, G.; Szelke, H.; Bálint, Á.; Imre, T.; Ludányi, K.; Nagy, Z.; Hanusz, M.; Simon, K.; Harmat, V.; Tőke, L. *Heteroatom Chemistry* **2003**, 14, 443.
20. Huszthy, P.; Farkas, V.; Tóth, T.; Székely, G.; Hollósi, M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 10107.
21. Van Zon, A.; Torny, G. J.; Frijns, J. H. G. *Recl Trav Chim Pays-Bas* **1983**, 102, 326.
22. Tanke, R. S.; Holt, E. M.; Crabtree, R. H. *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 1714.
23. Szabó, T.; Petri, L.; Gergely, S.; Huszthy, P. *Arkivoc* **2015**, 2015, 20.

Synthesis and molecular recognition of crown ethers containing a phosphorus heteroatom

Molecular recognition is a very frequently occurring important and vital phenomenon in nature. Examples for its action include the formation of the double helix of DNA, the enzyme–substrate interactions and the selective binding and transport of biologically relevant cations by antibiotic ionophores across different biomembranes. Molecular recognition can also be engineered into relatively simple synthetic host molecules, such as crown ethers. Crown ether type macrocycles can form complexes with many guest ions or molecules including metal ions or organic amino derivatives.

Our interest has been focused on crown ethers containing a proton-ionizable moiety. This type of macrocycles can be used as transporter ligands in bulk liquid membrane cells. We chose diarylphosphinic acid unit as the proton-ionizable moiety, because the aromatic rings render a rigid conformation, which can increase the selectivity of the complexation ability.

Synthesis of new enantiopure lipophilic crown ethers (*S,S*)-**22**, (*R,R*)-**22**, (*S,S*)-**23**, (*S,S*)-**24**, (*S,S*)-**25**, (*R,R*)-**25**, and (*R,R*)-**26** containing a diarylphosphinic acid unit has been achieved. For the macrocyclization two key intermediates were necessary to prepare. A robust method was worked out for the enantioselective synthesis of (*S,S*)-**11**, (*R,R*)-**11** and (*S,S*)-**12** tetra- and pentaethylene glycol ditosylates starting from the commercially available and relatively cheap racemic 1,2-epoxydodecane. The kinetic resolution of the epoxide was carried out using Jacobsens' procedure. The enantiomers of the epoxide and the glycol were obtained in enantiopure form. The other key intermediate containing a diarylphosphinic acid ester unit and two phenolic hydroxyl groups was also obtained with a good overall yield starting from the commercially available and relatively cheap diphenyl phosphoryl chloride or 4-*tert*-butylphenol. These key intermediates were used for the macrocyclization. Ethyl phosphinate **15** is known from the literature, but ethyl phosphinate **16** is a new compound. The macrocyclization was performed in DMF/K₂CO₃ system at 80°C. In these reaction conditions we reached higher yields than applying those reported in the literature for the synthesis of similar molecules.

The aryl moiety was substituted successfully, *tert*-butyl groups were built in the key intermediate **16**, but the nitration of the latter ethyl phosphinate before the macrocyclization was unsuccessful, thus nitro groups were introduced into the aromatic rings by the nitration of the crown ethers containing the diarylphosphinic ethyl ester unit. The proton-ionizable macrocycles were obtained after an ester hydrolysis. Earlier in the literature acidic hydrolysis was used for similar transformations, but we found another possibility. The hydrolysis was carried out using tetramethyl ammonium hydroxide in propanol. This procedure gave higher yields in most cases.

The substitution of the aromatic rings of the crown ethers has a great effect on the acidity and the conformation of the macrocycles.

Among the carriers operating with a 'switching mechanism' proton-ionizable crown ethers form a very important group. This type of ligands have a form with a high ion-binding ability and another one with a weak binding ability. These two forms can be altered by adjusting the pH of the media. Proton-ionizable crown ethers have attracted the attention of many researchers. These macrocycles, at higher pHs than their pK_a values, are mostly ionized, which increases the cation-ionophore complex stability. These macrocycles are good candidates for transporting cations in an aqueous source phase/lipophilic membrane/aqueous receiving

phase bulk liquid membrane system. For the successful operation of the above mentioned transport of cations such as metal ions or protonated amines it is indispensable that the carriers should be lipophilic enough to stay in the organic membrane in all forms.

It is also advantageous for the proton-ionizable carriers to have relatively low pK_a values.

The newly synthesized lipophilic macrocycles meet the above mentioned criteria, so the transport ability of these ionophores was studied in an aqueous source phase/lipophilic organic bulk liquid membrane/aqueous receiving phase system controlled by pH of the media. Transports of metal ions (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺), and achiral ammonium ions (*n*-Bu-NH₃⁺, *i*-Bu-NH₃⁺, *t*-Bu-NH₃⁺, Bn-NH₃⁺, 4-MeO-C₆H₄-CH₂-NH₃⁺, 4-CF₃-C₆H₄-CH₂-NH₃⁺) were examined. Results showed that the selected ligands [(*S,S*)-**22** and (*S,S*)-**23**] transported metal ions weakly. On the other hand the results also showed that both crown ethers [(*S,S*)-**22**, (*S,S*)-**23**] transported protonated amines, especially protonated aralkyl amines faster than metal ions. This better transport ability can be attributed to the π - π interaction between the protonated aralkyl amine and the ionophore. When an electron donating substituent such as methoxy group is attached to the aromatic ring instead of hydrogen, the transport is slower, and when an electron withdrawing group such as trifluoromethyl is connected to the aromatic ring, the transport is much faster. This can also be attributed to the favourable π - π interaction between the host and the guest. Effect on the number of substituents at the amine nitrogen was also studied. Results showed that with increasing lipophilicity the amount of transported amines increases. The operation of the so called "active transport" was also proved, benzyl amine was transported against the concentration gradient, and the whole amount of the guest molecules was transported from the source phase to the receiving phase across the membrane.

Enantioselective transport of chiral amines [phenylethyl amine (PEA), phenyl glycinol] has been studied as well. Slight enantiomer selectivity was found in some cases. The effect on the substituents at the aromatic rings of the macrocycles was examined. The transport of PEA was much faster with the substituted ligands, but the enantioselectivity decreased. The transport of phenyl glycinol also showed some stereoselectivity. The best enantioselectivity with the greatest transported amount of the guest was observed in the case of ligand (*S,S*)-**24** containing *tert*-butyl substituents. Nitro-substitution at the aromatic rings decreased the enantioselectivity and the rate of the transport. Using a crown ether ionophore with (*R,R*) configuration resulted the same enantiomer (*R*) of PEA and phenyl glycinol enriched in the receiving phase. This means that the homochiral complex was transported faster.

Synthesis and pK_a determination was also carried out in the case of achiral proton-ionizable parent crown ethers.

Crown ethers containing a triphenylphosphine oxide [**43**, (*R,R*)-**44**, (*S,S*)-**48**, (*S,S*)-**49**] or a triphenylphosphine [**50**, (*R,R*)-**51**, (*S,S*)-**52**, (*S,S*)-**53**] unit were also synthesized. Two possible synthetic pathways were examined, one when the triphenylphosphine oxide unit was formed before the macrocyclization, and the other one when the third phenyl group was introduced into the crown ether.

A good and robust method for the phosphine oxide reduction to trivalent phosphine was developed. Triethoxy- and trimethoxysilane were used as reducing agents without solvent. This method gives complete conversion and the work-up of the reaction mixture is quite easy. The new macrocycles containing a triphenylphosphine unit can be suitable catalyst ligands in homogeneous catalytic reactions. Some preliminary studies showed interesting complexing properties of these crown ethers.^{12,14,23}

Albert Szent-Györgyi: Lost in the twentieth Century*

Szent-Györgyi Albert: Elveszette a 20. században

Szülővárosomban valaha azt mondták, hogy a legolcsóbb temetésben úgy lehet részünk, ha kezünkbe veszünk egy gyertyát és magunk meggyünk ki a temetőbe. A jelen írást megelőzőkből ítélve valami ehhez hasonló ez a cikk is, hiszen a nekrológot maga az „elhunytt” írja. Ám legyen! Engem nem zavar az a gondolat, hogy életpályám lezárjam; ami benső meggyőződésemmel szemben áll, az az, hogy magamról írok, holott mindenféle exhibicionizmus idegen tőlem. Ráadásul előre szeretek nézni, nem hátra. Ha életem történetére pillantok, tökéletes kettősséget találok. Egyfelől belső történetem rendkívül egyszerű, ha ugyan nem unalmas: életem a természettudománynak szenteltem, s valójában nem törekedtem másra, minthogy hozzájáruljak és megfeleljek a tudományos kíváncsagságnak. Másfelől, ezzel tökéletes ellentétben, külső életpályám meglehetősen rázósra sikeredett. Iskoláimat a feudális Magyarországon, egy módos földbirtokos fiaként végeztem, nem kellett aggodnom a jövőm miatt.



Néhány év múlva már Németországban, Hamburgban, dolgozom, az éhezéstől enyhe ödémával. 1942-ben Isztambulban veszek részt egy titkos diplomáciai akcióban, olyan körülmények közepette, amelyek egy olcsó, ám izgalmas kémtörténetbe illenének. Röviddel ezután figyelmeztettek, hogy Hitler magához rendelte a kormányzót,

Horthyt, és teli torokból üvöltve követelte kiadatásomat. Elfogatási parancsot adtak ki még a családom tagjai ellen is. Zsebemben svéd útlevelet találok, a svéd király parancsára svéd állampolgár lettem, nevem Swenson ör, feleségemén Swensonné önnagysága. Kevéssel később már Moszkvában vagyok, ahol a kormány a legkirályibb módon fogad (naponta háromszor kaviár), de nem sokkal később már „a nép árulójának” nyilvánítottak és én játszottam el a „gonosz” szerepét a budapesti színpadokon. Ugyanakkor elutasították kérelmemet, hogy az Egyesült Államokba utazhassak, a Szovjetunió iránt tanúsított rokonszenvem miatt. Végül Woods Hole-ban, Massachusettsben leltem nyugalomra, ahol egyedül dolgoztam a Tengerbiológiai Laboratórium egyik sarkában.

A McCarthy szenátornak köszönhető idegtépő bonyodalmak után a dolgok rendeződtek, bár a belső tusakodásnak még nincs vége. Súlyos kételyek gyötörnek a tudományos törekvések hasznosságát illetően. Van egy főkom, tele értekezésekkel a politikáról s a politika viszonyulásáról a tudományokhoz, melyeket magamnak írtam, s egyetlen céljuk, hogy tisztázzam a gondolataim és megválaszoljam a kérdést, vajon a tudományok az ember fölemelkedéséhez vagy pusztulásához vezetnek-e, vajon van-e értelme tudományos törekvéseimnek? Ez így, önmagában nem lenne érdekes. Vannak sokan, akik többet tettek a tudományért, akik bátrabbak voltak, többet szenvedtek miatta, sőt halállal bünhődtek érte. Történetemet az teszi érdekessé, hogy tükrözi turbulens korunkat. Ahhoz, hogy történetem értelmet nyerjen, elsőnek föl kell tennem a kérdést: mi okozta ezt a sok bajt és ennek mi köze a tudományokhoz?

Rotterdami Erasmus, a korai reneszánsz bölcse, megkülönböztetett az emberi történelemben nyugodt és viharos szakaszokat, melyek a folyton önmagát ismétlő történelem során újra és újra fölbukkannak. Az ember megalkot egy bizonyos filozófiát és létrehozza ehhez a megfelelő intézményeket. Ekkor béke van. Aztán gondolkodása megváltozik, és az új szemléletnek meg kell küzdenie az idejétmúlt szerkezettel, gondolkodásmóddal, annak minden előítéletével, érdekelttségével. Mindaddig zűrzavar uralkodik, míg az új nézet felül nem kerekedik, a megfelelő új rend ki nem alakul. A világ soha nem ismert zavarosabb időszakot, mint a mostani, tehát, ha Erasmusnak igaza van, akkor gondolkodásunkban minden korábbinál mélyrehatóbb változásnak kell bekövetkeznie. Világos előttem, hogy mi ez a változás: átmenet a tudományelőttiből a természettudományosba. Ez a változás nem csak mélyreható, hanem túl hirtelen köszönt ránk, nem hagyva időt arra, hogy alkalmazkodjunk. A két világ közötti különbséget legjobban Arisztotelésznek, a természettudományok előtti kor egyik legnagyobb tudósának esete szemlélteti a 2 kövel, és Galilei, a modern természettudósok egyike.

* *Annual Rev. Biochem.* 1963, 32, 1-15. Fordították: Széll Tamás és Sohár Anikó

Arisztotelész azt mondta, hogy a nagy kő gyorsabban esik, mint a kicsi. Ebben az állításban nem az az érdekes, hogy téves, hanem az, hogy eszébe sem jutott, hogy ezt kísérleti úton igazolni próbálja. Az efféle indítványt sértésnek tekintette volna. Az embernek csak gondolkodnia kell az igazság megtalálásához mert az értelem a közönséges tapasztalat felett áll. Legfőbb az elme, mindenekfölött való. Nem volt ok kételkedni sem abban, hogy amit az ember érzékeivel megismer, a végső valóság. Ha megtapintunk valamit, azt keménynek vagy puhának érezzük, száraznak vagy nyirkosnak, úgyhogy Arisztotelész szerint ezek a végső elemei annak, amiből a világ fölépül. Nem lehetett a legesekélyebb kétség afelől sem, hogy a világ forog körülöttünk. Ennél csak egy kicsivel kellett továbblépni ahhoz, hogy feltételezhessük, még az érzéseink is megbízható irányítók, és a mindennapos tapasztalataink kiterjeszthetők olyan problémákra, melyek kívül esnek tapasztalásunkon. Így, ha az ember rühellte a halált, lehetségessé vált, hogy ne is legyen halál, csak Hádész, Pokol vagy Mennysország. Ha az embernek házra van szüksége, akkor építenie kell egyet, tehát, ha létezik Világmindenség, akkor valakinek azt létre kellett hoznia, és működtetnie is kell. Olyannak, aki hatalmasabb nálunk. Így aztán az ember benépesítette a világot egy vagy több istennel, aki(ke)t saját hasonlatosságára teremtet.

Ám még ha vannak is nálunk hatalmasabb lények, mi kell, hogy legyünk a fő gondjuk és világuk központja. Így az ember felépített a maga részére egy képzelt világot, aminek alapja a „hit” volt, értsd: a dolgok bizonyíték nélkül elfogadhatók. Ezt a hitet írásba foglalták különféle korokban, és vallásnak nevezték, aminek nevében az emberek megkínózták, leigázták, vagy megölték egymást. Az emberiség hajlamos az autisztikus gondolkodásra és határtalan önbizalomra, s ez alapozta meg a tudományelőtti gondolkozásmódot. Mindaddig, míg az ember magát középpontnak, legfőbb úrnak és legfelsőbb bírónak képzelte, a Természet játékszere maradt.

Kétezer évvel Arisztotelész után valaminek történnie kellett az emberi gondolkodásban, mert itt és ott meg-megjelentek emberek, mint amilyen Copernicus és Keppler, akik szerényen megpróbálták összerakni a kettőt a kettővel, míg egy támogató ember felment a ferde toronyra, hogy leejtsen két követ, egy nagyot és egy kicsit, arra biztatva társait, figyeljék meg melyik kő ér előbb le a kövezetre. Ami ebben az egyszerű cselekvésben lényeges, az az alázatos hozzáállás: ha a körülöttünk levő világból valamit meg akarunk tudni, akkor szerény kérdéseket kell feltenni, vagyis kísérletezni kell. Ugyanez a fiatalember nem bízott érzékszerveink tökéletességében sem, így később megalkotta a teleszkópot, hogy látását tökéletesítse. Az így javított látásával észrevette a Jupiter bolygóit és a Satumust körülölelő gyűrűt, amit előtte ember nem látott, ami világosan mutatta, hogy a kvantum törvényekkel leirt, gyorsulóan táguló világegyetem nem kizárólag az ember öröme és kísértésére lett megalkotva.

Ma, 3.5 századdal később, látjuk, hogy a kísérleti tudományok gyorsan gyarapodnak, látjuk, hogy az emberi létezés minden paramétere megváltozott, egy új világ létesült, amiben az ember milliányi galaxis milliányi csillaga közül, egyikükhöz tartozó, egy kis bolygónak lett rövidéletű lakója. Erre a gondolkodásra lényegbevágóan jellemző az

alázat, tökéletlenségünk tudatosítása. Mi támasztja alá az új gondolkozást? A fő-törvény az, hogy semmit ne fogadjunk el bizonyítékok nélkül, nézzünk szembe a tényekkel, mint ilyenekkel, hideg fejjel, félelem vagy előítélet nélkül, kompromisszumot nem ismerő, gondolkodásbéli becsülettel, félelemtől, remény és érdek valamint érzelmeiktől (”tumult ”) származó befolyásoltság nélkül. Jelenleg egyfajta átmenet közepén élünk az elő-természettudományos és a természettudományos gondolkodás között. Ez az oka a zavarodottságunknak. Istent még mindig szánkra vesszük, arcképét érméinkre vessük, de többé már nem a szívünkbe. Ha megbetegszünk, még mindig imádkozunk, de mellette penicillint is használunk. Békéért imádkozunk, de biztonság kedvéért hidrogén-bombákat is gyűjtünk. Krisztust hirdetjük, de ”tömeg-pusztítás”-ról beszélünk.

Ezt a világot nekem az az óriási Krisztus-szobor jelképezi, amely az emberiség felé terjeszti ki karjait Spanyolország egyik hegyén, és fején egy hatalmas villámhárítót visel, arra az esetre, ha a Mindenható megpróbálna belecsapni egy villámmal. Az új, táguló világegyetemet meglehetősen hideg helynek találjuk, és nem merjük elhagyni a régit. A baj az, hogy a két világmindenséget nem lehet összekeverni, és az inkvizítor atyának igaza volt, amikor azt mondta Galileinak, hogy ”A Te tanításod és az Egyház nem létezhet egymás mellett.” Büntetlenül nem gyárthatunk hidrogénbombákat sem, amiket aztán együtt futtatunk a XVIII század önző-, szűk-, érzelmős- és megtévesztő politikai gondolkodásával. Nincs értelme asztronautát az űrbe küldeni, azért, hogy elérjen más csillagokat, ugyanakkor tíz-lábnyi beton falat építeni, hogy embereket emberektől elválasszon.

A maga idejében az elő-természettudományos gondolkodás egyfajta stabilis világot hozott létre, de a természettudomány jóvátehetetlenül aláaknáztatta a beletörődést a nyomorba, az emberi létezés velejáró jellegzetességébe, és aláasta az istenek, hercegek, bárók, tehetősök és nincstelének, jól-tápláltak és éhesek, fejlettek és fejletlenek régi hierarchiáját. Visszaút nincs, és szembe kell néznünk a szabad választással az álmokat meghazudtoló gazdagsággal, az emberi méltósággal, valamint az önpusztítással, amit a természettudomány ajánlott fel. Az én problémám az, hogy mihez juttat el a természettudomány, és vajon képes-e olyan világot megteremteni, amiben az ember újra egyszer otthon érzi magát? Meg fogom kísérlni a válaszadást, miután egyedi történetem leírását befejezem.

Anyai részről a családom nemzedékek óta természettudománnyal foglalkozik, én már a negyedik generáció vagyok. Apámat csak a mezőgazdaság érdekelte, ezért a mindennapokban anyám befolyása volt a döntő. Zene töltötte be a házat és az ebédnél a társalgás az egész világ intellektuális eredményei körül forgott. Politikának és pénzügyeknek nem volt helye gondolataink között. Azért foglalkozom természettudománnyal, mert már kora gyermekkoromban megtanultam, hogy csak intellektuális értékek elérésére érdemes törekedni, s a művészeti meg a tudományos alkotás a lehető legmagasabb célkitűzés. Mély meggyőződése, hogy értékelésünk viszonyrendszerét már kis gyermekkorban kialakítjuk. Mindaz, amit ezután teszünk, ezen az értékiskálán nyugszik, amit jórészt később már nem

tudunk megváltoztatni. Kicsit olyanok vagyunk, mint Dr. Lorenz libája, amely egy szék lábánál bújt ki a tojásból, és egész későbbi életében a széket tekintette anyjának. Ez a nevelésben fontos, hacsak nem akarunk csupán „testületi embereket” nevelni, akiknek értelmét egyen-fazonra nyírták.

Elég unalmas gyerek lehettem. Semmi sem történt velem. Nem olvastam könyveket és magántanára volt szükségem ahhoz, hogy átmenjek a vizsgákon. Aztán kamaszkoromban valami változott, és szenvedélyes olvasóvá váltam, továbbá elhatároztam, hogy természettudós leszek. Nagybátyám, egy ismert szövettanász (Lenhossék Mihály), aki családjunkban domináns személyiség volt, maga is koraérett gyermek lévén, hevesen tiltakozott ez ellen, mivel egy magamfajta unalmas egyéniség részére nem látott jövőt a természettudományokban. Midőn véleménye rólam fokozatosan javult, beleegyezett abba, hogy kozmetikával foglalkozzam. Később már azt is latolgatta, hogy fogorvos legyek. Miután a középiskolát kiváló eredménnyel fejeztem be, lehetségesnek tartotta, hogy proktológus legyek (olyan szakorvos, aki a végbéllel és a végbélnyílással foglalkozik, neki magának aranyere volt). Ezért aztán első tudományos közleményem elsőéves koromban az orvosi egyetemen a végbélnyílás hámszövetét taglalta. A természettudományt határozottan nem a szebbik végén kezdtem, de rövidesen átváltottam az üvegtestre, új módszerrel próbáltam felderíteni a rostsálak finom szerkezetét. Ezt a korai történetemet azért említem meg, mert azt érzékelteti, hogy nem szabad végleges döntést hozni egy túl fiatal gyerekről.

Némi hímévre tettem szert hisztológusként midőn harmadéves orvostanhallgató koromban egyre elégedetlenebb lettem a morfológiával, amely keveset árult el nekem az életről, így átváltottam afiziológiára, de derékba törte tanulmányaimat a kötelező katonai szolgálat. Az első világháború egyenruhában talált. Évszázados magyar hagyomány volt, hogy ne tegyünk fel kérdéseket, ha a háza harcba hív. Ennek megfelelően cselekedtem, ám az első három év alatt fokozatosan erősödött bennem a vágy, hogy visszatérjek a természettudományokhoz. Ugyanakkor egyre inkább meg is utáltam a katonai szolgálat erkölcsi aljasságát. Tisztán láttam, hogy a háborút elveszítettük, és hogy értelmetlenül áldoz föl minket az uralkodó klikk: azzal szolgálhatom legjobban a hazát, ha életben maradok. Így egy napon, mikor a terepen voltam fogtam a puskámat és keresztüllőttem karcsontomat. A mélyen belém rögződött hagyomány miatt ezt nem volt könnyű megtennem és ez az eljárás veszélyes is volt. Mindenesetre ez visszajuttatott a fővárosba, ahol megszereztem az orvosi diplomámat, hogy aztán a hadsereg bakteriológiai laboratóriumában folytassam szolgálatomat. Itt csak egyszer keveredtem bajba, midőn elleneztem a kísérletezést olasz hadifoglyokon, ami az életüket veszélyeztette. Mivel a kísérletek felelősenek kettővel több csillaga volt, mint nekem, azzal büntettek, hogy Észak-Olaszország mocsaraiba küldtek, ahol a trópusi malária kurtára szabta a várható élettartamot. Néhány héttel később a háború véget ért, úgyhogy elevenen kerültem ki belőle, és visszatértem a laboratóriumba.

Meg akartam érteni az életet, de az élettan komplexitása legyőzött. Így áttértem a farmakológiára, ahol legalább az egyik tényező, a gyógyszer, ismert. Ez, amint rájöttem, nem csökkenti a nehézségeket. Ezért belekezdtem a

bakteriológiába, de a baktériumokat is túl komplikáltnak találtam. Fizikai kémiára, majd kémiára váltottam át, végül, az azokban az időkben legkisebbnek hitt egységekre, a molekulákra. Tíz éve a molekulákat is túl összetettnek találva elektronokkal kezdtem foglalkozni, remélve, hogy elértem „legalulra”.

Ám a Természetben nem létezik legalul, a legalapvetőbb elv a „szervezettség”. Ha a Természet két dolgot összerak, valami új keletkezik új tulajdonságokkal, amiket az összetevő komponensek tulajdonságaival nem lehet kifejezni. Midőn elektronokból és protonokból atomok jönnek létre, majd ezekből molekulák, molekuláris aggregátumok keletkeznek, és így tovább föl egészen a sejtig vagy a teljes állatig, minden szinten valami újat találunk, lélegzetelállító új távlatok nyílnak. Valahányszor valamit komponensekre bontunk szét, valami eltűnik, valami, ami a leglényegesebb vonás lehetett. Ma tehát, 68 évesen, az elektronok mozgása nyomában újra be kell járjam a magam útját a kiterjedtebb rendszerek felé, remélve, hogy valamikor eljutok a sejtszintű szervezettség megértéséig. Életem belső pályáíve egy sima szinuszgörbe, nem úgy a külső!

A háború után tanársegéd lettem az újonnan létesített egyetemen, Pozsonyban, egy régi magyar városban. Néhány hónappal később Pozsonyt a Versailles-i Szerződés Csehszlovákiának adta (ma Bratislavának nevezik) és nekünk távoznunk kellett onnan. Tudományos felszerelésünket kimentették egy éjszaka, nem minden veszély nélkül, munkásnak öltözve jutottunk be a kampusz szigorúan őrzött kapuján. Közben Magyarországon a kommunisták vették át a hatalmat, aminek következtében minden tulajdonom elvesztettem. A legeslegutolsó pillanatban sikerült megmentenem ezer angol fontot. Ezt megosztottam Anyámmal, akit Budapesten meglátogattam. A látogatáshoz át kellett kelni éjjel a téli Dunán, egy kicsi, túlterhelt csónakban, ott, ahol nem volt cseh őrség, akik az átkelők láttán már lőttek is. Velem volt egy apáca, Angelika nővér, aki halálosan félt és kétségbeesetten kapaszkodott belém. Visszatérésemkor egy éjszakát a hóban töltöttem és Pozsonyba súlyos tüdőgyulladással érkeztem. Életemet valószínűleg Angelika nővér odaadó ápolásának köszönhetem. Ezután feleségemmel és gyermekünkkel Nyugat felé vettem utamat.

Az angol fontok lehetővé tették, hogy egy darabig szerényen megéljünk, s ez idő alatt ki akartam elégíteni vágyamat a kutatásra. Először Prágába mentem, hogy valamennyi elektro-fiziológiát tanuljak Ármin von Tschermaktól, majd onnan Berlinbe, hogy a pH-ról tanuljak Michaelistól (aki később utolsó nyarat vendégházamban töltötte Woods Hole-ban). Berlinből Hamburgba utaztam a Trópusi Higiénia Intézetébe. Úgy számítottam, hogy míg fizikai kémiai vonalon kutatok, eleget tanulok a trópusi gyógykezelésekről is ahhoz, hogy valamelyik gyarmati kormány alkalmazzon, ha pénzem végére értem. El is jött ez az idő, megvásároltam a trópusi felszerelést, útra készen álltam, amikor a sors úgy hozta, hogy a Holland Fiziológiai Társaság gyűlést tartott Hamburgban, ahol egyik résztvevő W. Storm van Leeuwen, a farmakológia tanszékvezető professzora volt, Leidenből. Vele volt Fritz Verzar professzor, aki docensi beosztásban dolgozott mellette. Úgy volt, hogy Verzar visszatér Magyarországra, ezért bemutatott engem Stormnak, aki

fölajánlotta nekem Verzar beosztását, amit elfogadtam. Két évig dolgoztam Leidenben, közben szabad időmben kémiával foglalkoztam, majd Groningenben csatlakoztam Hamburger laboratóriumához, ahol négy évet töltöttem. A fizetések nagyon alacsonyak voltak, szerény megélhetést tettek lehetővé, de boldogan és nyugodtan éltünk.

Akkorra úgy gondoltam, képes vagyok már biokémiai problémákkal foglalkozni. Nekifogtam a biológiai oxidációk megismerésének. Akkoriban heves nézetkülönbség dült O. Warburg és H. Wieland, továbbá követőik között. Az előbbieket szerint a légzésnél a leglényegesebb lépés az oxigén aktiválása volt, míg Wieland a hidrogén aktiválását tekintette annak. Én be tudtam bizonyítani, hogy mindkét folyamat részt vesz az oxidációban. Ha cianidot adtam a rendszerhez, megakadályozta az oxigénaktiválódást (vele a légzést), ha aztán metilén-kéket adtam a szövetvagdalékhoz, a színezék visszaállította a légzést, mivel helyettesítette az oxigénaktiválást. A rendszer redukálódott aktivált hidrogénnel, majd spontán reoxidáció következett be. Ezen kísérletek alatt érdekelni kezdett a szukcino- és citrokodehidrogenáz működése. Ezek a dehidrogenázok különböztek más dehidrogenázoktól, mert ezek bizonyos „szerkezet”-hez voltak kötve, és annak mibenléte nagyon fontosnak bizonyult. Ezek nem lehettek csupán közönséges metabolikus enzimek, valami általános katalitikus szerepet kellett ellássanak. Ha ez így van, akkor mihelyt a szukcino-dehidrogenázt dezaktiváljuk, és ez megtehető – amint ezt Quastel korábban megmutatta – malonsavval, a légzés egészét gátoljuk meg. Ennek értelmében malonsavat adtam a szövetvagdalékhoz, mire a légzés leállt. Ez azt igazolta, hogy a borostyánkősav (és a citromsav) valamiféle általános katalitikus aktivitással rendelkezik, mert nem lehettek egyszerűen metabolikumok, amint azt korábban tartották. Ezeket a gondolatokat később dolgozta ki, ami az úgynevezett Krebs-ciklusnak lett az alapja. A C (vitamin) e hatásának felismerését, a dikarboxil savak katalízisét ismerték el később a Nobel-díjjal.

A növényi légzés után is érdeklődtem, mivel meg voltam győződve arról, hogy nincs alapvető különbség a fű és ember között, aki az előbbit nyírja. A növényeket akkoriban két csoportra osztották. A „katechol oxidáz” és a „peroxidáz” növényekre. Ezek közül a katechol oxidáz növényekkel kezdtem foglalkozni, amik kateholt és erős katechol oxidázt tartalmaztak. Egyszerűsítettem az elfogadott, meglehetősen komplikált elgondolást erről az oxidációs rendszerről, azután áttértem a „peroxidáz” növényekre, amiket azért neveznek így, mivel ezek nagy töménységben tartalmaznak peroxidázokat. Ha a peroxidáz és benzidin keverékéhez valamely peroxidot adunk, azonnal egy mélykék szín jelenik meg, ami a benzidin oxidációjától ered. Azt találtam, hogy ha ezt a benzidin-reakciót tisztított peroxid helyett növényi nedvvel végezzük, akkor a reakció (a kék szín megjelenése) nagyon kicsit várat magára (1 másodpercet vagy ilyesmit). Ez fölkelte érdeklődésemet. Egy redukáló szernek kellett jelen lennie, amely redukálta az oxidált benzidint, és a késedelem oka az az idő, ami a még ismeretlen redukáló szer oxidálódásához kellett. Mint kiderült, ez az aszkorbinsav. Ezeket a reakciókat itt kissé részletesebben ismertetem, mert ezek mutatják, miként dolgozom.

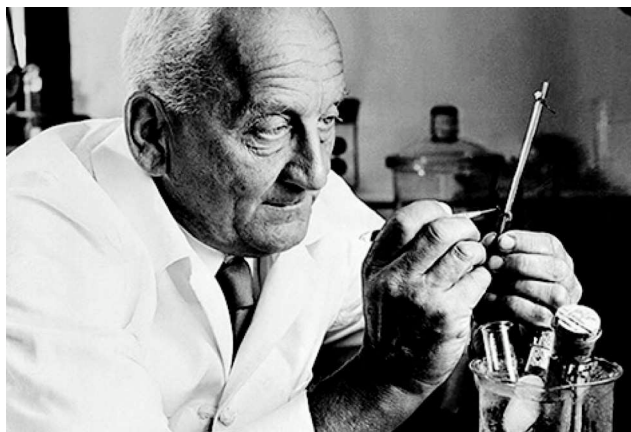
A legvadabb elméleteket állítom fel, hogy a kémcsőben lezajló reakciókat a legtágabb értelemben vett filozófiai elképzelésekkel kapcsoljam össze, de a legtöbb időt azért a laboratóriumban töltöm, játszom az élő anyaggal, nyitva tartom a szememet, megfigyelem és nyomon-követem a legkisebb részleteket is. Manapság divat kerülni a hipotézisek fölállítását (mert hamisnak bizonyulhatnak), és a megfigyeléseket olvasóknak szóló iránymutatásra korlátozni. Úgy hiszem, hogy az intim testközelség az élő anyaggal még mindig fontos a biológus számára. Ha ily módon dolgozunk, rendszerint adódik valami, mondjuk csekély eltérés a várttól, amelyet, ha végigkövetünk, alapvető felfedezéshez vezethet. Az „elméletek” arra valók, hogy kielégítsék az értelmet és felkészítsék egy véletlenre, valamint arra, hogy legyen miért tovább dolgozzon a kutató. Be kell látnom, hogy a legtöbb új megfigyelésem rossz elméleteken alapult. Elméleteim dugába dőltek, de valami megmaradt utánuk. Készítettem elméleteket a mellékvese kapcsán is, ami annak feltételezésére vezetett, hogy a peroxidáz növények redukáló anyaga a mellékvesekéregben is jelen kell legyen, nagy koncentrációban. Azt találtam, hogy az valóban jelen van, bár ennek a feltételezésnek alapelméletéről később kiderült, hogy téves.

Hamburger halála mindezeknek véget vetett. Az utódja egy pszichológus lett, aki nem szerette a kémiát, és azzal együtt engem sem. Arra gondoltam, hogy fel kell adnom mindent, minthogy még csak kezdő voltam a tudományban, olyan, akinek nem volt sem több pénze, sem külföldi diplomája. Elküldtem feleségemet szüleihez, gyermekünkkel, Magyarországra, és vártam a véget. Úgy láttam, nem maradt választásom. Búcsúzóul a természettudománytól még elmentem a Nemzetközi Fiziológiai Kongresszusra Stockholmba (1926). Az elnöki megnyitó előadást Sir Frederick Gowland Hopkins tartotta, aki meglepetésemre nevemet háromszor is említette, többször, mint bárki másét. Így az előadást követően, összeszedve bátorságomat, odamentem hozzá. „Miért nem jön Cambridge-be?” – kérdezte. „Gondom lesz rá, hogy Rockefeller-ösztöndíjat kapjon!” És így is tett.

Számomra ő akkor is rejtély volt, s most is az. Ő volt az az ember, kinek legnagyobb befolyása volt természettudományos fejlődésemmre, noha soha nem beszéltem vele természettudományokról, és előadni is csak egyszer-kétszer hallottam. Közleményei nem voltak különösen lebilincselők, környezetére mégis mágikus hatást tett. Ez a kis szerény ember, minden gyerekes hiúságával együtt, alázatosan kutató az igazság után. Személyisége világossá tette, hogy minden velejáró kemény munka ellenére a kutatás nem valamiféle módszeresen végezhető elfoglaltság, hanem intuitív művészi elhivatottság.

Cambridge-ben sikerült izolálnom a Groningenben talált redukáló anyagot. Narancsból, citromból, káposztaléből és mellékvesekéregből kristályosítottam ki. Tudtam, hogy a cukrok rokona, de nem tudtam melyiké. „Ignose”-nek neveztem el, mivel „ignosco” azt jelenti, hogy „nem tudom” és az „-ose” szöveg cukrot fejez ki angolul. Harden, a biokémiai folyóirat szerkesztője, nem kedvelte a tréfákat és rendre utasított engem. A „Godnose” (Istentudja) javaslatát sem értem el többet, így Harden javaslatát követve az anyagot „hexuron”-savnak neveztem

el, mivel hat szénatomot tartalmazott és savas jellegű volt. Ezért a munkáért kaptam a PhD fokozatomat. A baj az volt, hogy csak egy nyersanyagból tudtam számottevő mennyiséget kinyerni, a mellékvesemirigyekből, ám ez elegendő mennyiségben nem állt rendelkezésre Angliában. Ezért elfogadtam N. Kendall meghívását Rochesterbe (Minnesota), a Mayo Klinikára, ahol a Szent Pál vágóhidtól bőséges nyersanyaghoz jutottam. Egy éven át dolgoztam az Egyesült Államokban, majd visszatértem Cambridge-be 25 g hexuronsavval a zsebemben. Ebből legtöbbet Haworthnak, a nagy szénhidrát-vegyésznek adtam, aki azt szerkezeti elemzésnek vetette alá.



Forrás: <http://www.npusainc.com/us/en/products/izumio/science/>

A magyar kormányban akkoriban (1932) egy* nagyon kimagasló kultuszminiszter* volt, aki a magyar természettudománnyal kapcsolatos állapotokat modernizálni akarta és ehhez a segítséget kérte. Ezért elfogadtam a Szegedi Tudományegyetem orvosi vegytani katedráját, és, bár nehéz szívvel, elhagytam Cambridge-t. Szegedre mentem, ahol laboratóriumaim hamarosan rátermett fiatal kutatókkal teltek meg. Visszatértem az oxidációra és nemsokára érdekelni kezdett egy sárga, ismeretlen színezék, a „cytoflave” a maga remek fluoreszkálásával és visszafordítható redukálhatóságával. Nem lévén ott spektroszkópom, nem tudtam tulajdonságait megfelelően leírni. Manapság riboflavinnak nevezik. A laktokodehidrogenáz is érdekelt. Azt találtam, hogy annak aktivitása egy koenzimhez kapcsolódik, egy nukleotidhez, amit olyan mennyiségben izoláltam, hogy azt elemzéshez hidrolízisnek vethessem alá. Erős volt a gyanúm, hogy ebben piridin-származékok szolgáltak bázisként. A hidrolizátumot le akartam csapni platina-kloriddal, de mikor neki akartam állni ennek, rémülten észleltem, hogy a platina-kloridos üveg üres volt. Az általános vegyszerhiány lehetetlenné tette, hogy platina-kloridot kerítsek, így a hidrolizátumom csak előregedett. Lényegében ugyanazt az utat jártam, amit később Warburg, s amely őt a piridin nukleotidok felfedezéséhez vezette.

Egy napon egy kedves, fiatal, Amerikában született magyar, J. Swirbely, csatlakozott a munkámhoz Szegeden. Mikor megkérdeztem tőle, mihez ért, azt válaszolta, hogy meg tudja állapítani van-e valamiben C-vitamin. Még volt tán egy gramm hexuronsavam, azt neki adtam, hogy nézze meg vitamintartalmát. Mondtam neki, hogy magam azt

várom, hogy azonos lesz a C-vitaminnal. Erre mindig erősen gyanakodtam, de soha nem vizsgáltam. Ezen a területen nem ismertem az állatkísérleteket, és az egész probléma számomra túl feltűnősködő is volt. A vitaminok – szerintem – nem érdekesek elméleti szempontból. A vitamin szó azt jelenti, hogy azt meg kell enni. És amit meg kell enni, az elsősorban a szakács gondja, nem a tudósé. Mindenesetre Swirbely megvizsgálta a hexuronsavat. Az egész eljárás 2 hónapot vett igénybe, de már egy hónap után is kétségtelen lett, hogy a hexuronsav C-vitamin. Ebből nem is csináltunk titkot, hanem befejeztük a vizsgálatot, ami nem hagyott kétséget a hexuronsav és C-vitamin azonossága felől. Ezért mi (Haworth és én) átkereszteltük a hexuronsavat aszkorbinsavra. Idáig jutottunk. Az aszkorbinsav orvosiilag nagyon jelentősnek látszott, csak éppen nem volt semennyi belőle és egyik növényi alapanyag sem tette lehetővé ipari méretű előállítását.

Történetesen Szeged a pirospaprika-ipar központja. A paprika Cambridge-ben nem volt hozzáférhető. Egyszer láttam a piacon, de az eladó óvott tőle, mert, mint mondta, mérgező. Egy este vacsorára friss paprika volt, amit akkor nem volt kedvem enni. Az a kifogás jutott eszembe, hogy ez volt gyakorlatilag az egyetlen növény, amit még nem vizsgáltam meg, így a paprikát magammal vittem a laboratóriumba. Éjjelre kiderült, hogy kincsesláda jutott a kezembe, a paprika grammonként 2 mg C-vitamint tartalmaz. Néhány hét múlva már kilószámra volt C-vitaminom, amit elosztogattam kutatóknak szerte a világon, akik hajlandók voltak dolgozni vele. Ez rövidesen lehetővé tette a teljes analízist és a szintézist. Nobel-díjamat részben ezért a munkáért kaptam, amely egy másik váratlan felfedezéshez is vezetett.

Amikor még csak nyers, bár nagy töménységű aszkorbinsav-kivonattal rendelkeztem, logikusnak tűnt kipróbálni azt Hensch-Schönlein-purpura eseteken. Skorbut esetén ugyanis a számottevő kapilláris törékenységgel szubkután vérzések lépnek fel. Az extraktjaim hatásosak voltak. Mikor kristályos aszkorbinsav állt már rendelkezésre, azt újra kipróbáltuk. Még erősebb hatásosságot vártunk, azonban semmi hatást nem észleltünk. Nyilvánvaló volt, hogy a kevésbé tiszta nyers extraktjaimban valami más anyag is jelen volt, ami a szubkután vérzés esetén hatásos volt. Arra gondoltam, hogy „flavonok” okozzák a hatást. Tippem helyesnek bizonyult. A flavonokat izoláltam paprikából, és ezek gyógyították a purpurát. Ezt a vegyületcsoportot „P-vitamin”-nak neveztük. Azért használtam a P-betűt, mert nem voltam biztos abban, hogy vitaminról van szó. Az ábécé F-ig volt foglalt, és így elég idő maradt arra, hogy zavar megelőzésére eliminálják a „P-” jelzőt, ha a vitaminjelleg nem sikerülne később igazolni.

Úgy éreztem rendelkeztem most már elegendő tapasztalattal, hogy összetettebb biológiai problémákkal foglalkozhassak, ami közelebb visz magának az életnek megértéséhez. Az izom-összehúzódásokat választottam. Heves fizikai, kémiai és dimenzionális változásai miatt, az izom eszményi vizsgálati anyag. Ha valaki ilyen új területre kerül, gyakorta nem tudja, hol kezdje. Egy dolgot mindig lehet csinálni, és ezt tettem magam is: meg kell ismételni régi mesterek munkáját.

* Klebelsberg Kuno (a szerk. megjegyzése)

Én W. Kuhne, száz évvel korábbi eljárását követtem. Miozint extraháltam erős kálium-klorid (KCl) oldattal és nyitva tartottam a szememet. Társammal, Banga Ilonával, megfigyeltük, hogy, ha az extrahálási időt megnyújtottuk, ragacosabb extraktumhoz jutottunk, anélkül, hogy több proteint nyertünk volna ki. Hamarosan azt találtuk, hogy ez a jelenség egy új protein, az „aktin” megjelenésének köszönhető. Ezt egyik tanítványom, Straub F. Brúnó, egy elegáns eljárással izolálta, én pedig „kristályosítottam” a miozint. A miozin nyilvánvalóan egy összehúzó protein, de az volt a baj vele, hogy in vitro nem működött. Valamely összehúzó proteinnek, bárhol van is, összehúzó hatással kell rendelkeznie. Az új, nagyon viszkózus aktin-miozin együttesből, amit „actomiozin”-nak nevezünk, szálatat készítettünk és forralt izomnedvetadtunk hozzájuk. A szálat összehúzódtak. Mikor ezt az összehúzódtást, az élet megnyilvánulásának egyik legrégebbi jelét, azaz mozgást, in vitro láttam, életem talán legizgalmasabb perceit éltem át. Egy kis főzőskészés hamarosan igazolta, hogy az, ami az összehúzódtást előidézte, az ATP és ionok voltak. Ezt a végkövetkeztetést, hogy az izom-összehúzódtást lényegében az „aktomiozin” és ATP kölcsönhatás okozza, hamarosan nyomatékosan megtámadták, ezért én később (Woods Hole-ban) kidolgoztam a glicerinalás módszerét. A házinyúl horpaszizmát glicerinaltam, azaz hígított glicerinnel, alacsony hőfokon extraháltam. Ezt a módszert ma elterjedten használják biológiai anyagok (pl. spermium) tartósítására. ATP hozzáadására a glicerinalt izom összehúzódtott, azonos feszültséget létesítve, mint amit in vivo maximálisan el lehet érni. Ez megelégedésemet váltotta ki, aminek alapján azt gondoltam, hogy néhány hét alatt az egész izomkérdés tisztázódik majd. Azonban ma, 10 év elteltével, még mindig nem értem teljesen az izomműködést. Ez arra a következtetésre vitt, hogy valami hiányzik az alapvető elgondolásainkból, valami, ami lényeges az energiaátalakítás vonalán. Ezért félretettem az izmok, hogy ezt a valamit megtaláljam. Ez fokozatosan a mozgás elektronikus dimenzióhoz, a jelenlegi területemhez vitt.

Mint az egyetemem ideiglenes vezetője (rektor), igyekeztem bevezetni olyasmiket, amiket korábban Nyugaton láttam. Intenzív kulturális életet kezdeményeztem az egyetemi ifjúság körében, ami tetőpontját azzal érte el, hogy a Hamletet előadtuk, mégpedig jól. De a demokratikus gondolataim egyre inkább konfliktusba sodortak a fasiszmus növekvő árával. Nem én voltam, aki beléptem a politikába, hanem a politika jött a mi életünkbe, és amikor könyveket égettek és zsidó barátaim ellen vádakot emeltek, nekem vagy „igen”-t, vagy „nem”-et kellett mondanom. Én „nem”-et mondtam, és amikor később, a második világháború alatt egyes magyar vezetők titokban arra kértek, tegyék valamit Magyarországnak a német szorítás alóli megmentéséért, egy előadás ürügyén Isztambulba mentem, hogy brit és amerikai diplomátakkal lépjek kapcsolatba, és kiszimatoljam, hogy mit lehetne tenni. Ez kockázatos vállalkozás volt, mert németek által megszállt területeken kellett keresztül utaznom, és Isztambul kifinomult módszerekkel rendelkező kémközpont volt, míg én kezdő voltam ezen a területen. Úgy gondoltam, hasznosabb lennék, ha csak, mint magánember mennék Isztambulba és így kockáztatom meg a dolgot. Felkerestem a miniszterelnökünket, Kállay Miklós urat, és elmondtam tervemet. Külsőleg Kállay náci volt, de azt gyanítottam, hogy jó magyar, aki csak adódó lehetőségre várt, hogy az

országot a másik oldalra vigye át. Ez a gyanúm helyesnek bizonyult, ugyanis ahelyett, hogy letartóztatásomat rendelte volna el, arra kért, képviseljem őt és továbbítsak üzeneteket a szövetségeseknek.

Isztambulban sikerült érintkezésbe lépnem az angol titkosszolgálat vezetőjével, vele részletes terveket készítettünk, amelyekre London hamarosan áldását adta. Azt tette ezeket a lépéseket izgalmassá, hogy biztosan nem tudtam, kivel is állok kapcsolatban, az angol, vagy a német titkosszolgálat. Ez csak akkor tisztázódott, mikor német területen mentem keresztül. Nem tartóztattak le, s így végülis bebizonyosodott, hogy az angolokkal álltam kapcsolatban. Sajnos, a küldetésem titka kiszivárgott, és nem tudtam titkos rádió adóvévőt létesíteni, ami része volt terveimnek. Házi őrizetbe helyeztek. Hitler kiadatásomat követelte. Később, amikor elfoglalta Magyarországot, igen kicsin múlt, hogy elkerültem a végső letartóztatást a Gestapo által. Ezt inkább a jó szerencsémnek köszönhettem, mint képességeimnek. A letartóztatás igen fájdalmas halált jelentett volna. Még leányomnak is bujkálnia kellett, mert ellene is letartóztatási parancsot állítottak ki.

Hitler ellen tevékenykedni és földalatti életet élni változatos volt, ám nem mindig kellemes. Arra számítottam, hogy kivégeznek, ezért az izomra vonatkozó megfigyeléseimet leírtam, majd kiküldtem barátomnak, Hugó Theorellnek, hogy az Acta Scandinavica-ban közölje. Nem akartam, hogy azok elveszenek. Barátom nem tudta, hol vagyok, ezért táviratilag nyugtázta a kézirat érkezését a svéd követségre. A sors úgy hozta, hogy akkor történetesen ott bujkáltam. De Theorell távirata leleplezte rejtékhelyemet. A Gestapo azonnal végigkutatatta a szomszédos házakat, a svéd követségről kivezető földalatti kijáratokat keresve. Ez figyelmeztetés volt. Egy barátságos német diplomata célzása is nyilvánvalóvá tette, haladéktalanul le fognak tartóztatni. Per Anger, a követség vezetője következő éjszaka autójának csomagtartójában kicsempészett. Röviddel ezután a náci be is törték a svéd követségre, ahol kutattak, elkoboztak dolgokat és gyakorlatilag szétrombolták.

Egy sor izgalmas esemény következett, amiket megosztottam feleségemmel. Végén el kellett válnunk egymástól, mert az együtt bujkálás túlságosan kockázatosnak tűnt. Két búvóhelyem pusztult el bombatalálat miatt röviddel távozásom után, végül úgy sikerült elkerülni a letartóztatást, hogy a szovjet vonal közelében bújtam el, ahová a Gestapo nem mert jönni. A mély utálat a náciizmus iránt végzetes politikai hibába ejtett: vágyálmainkat valóságos lehetőséggé ítéltük. Azt hittük, hogy ha Hitlernek vége lesz, a békés aranykor eljöveteléhez csupán annyit kell tennünk, hogy a szovjet iránt jóakaratot mutassunk. Igaz az, hogy az első világháború után bekövetkező rövid kommunista időszak alatt a kommunisták nagyon kegyetlenül viselkedtek Magyarországon, de az már régen volt. Egy új világnak kell érkeznie. Ez volt a legrtragikusabb tévedés, végzetes következményekkel.

Rejtékhelyemről érintkezésbe léptem Horthy kormányzóval. aki még ura volt a helyzetnek Titokban találkoztunk, és felajánlottam neki szolgálataimat afféle küldöttként a szövetségesekhez, hogy felkészülhessenek Magyarország csatlakozására hozzájuk. Úgy látszott, elfogadják

javaslatomat, de amikor észlelte a szovjetek iránti barátságos viszonyulásomat, elhúzódtott, ki a helyiségből, és soha többé nem láttam. Csakis magamat hibáztathatom a sikertelenségért. Figyelembe kellett volna vennem Horthy gondolkodását. Ő gyűlölte és félt a Szovjetuniót.

Én magam nem számítottam jobb bánásmódra a szovjettől, mint amilyet Hitlertől várhattam, miután a súlyos, aranyból készült Nobel-éremet odaadtam a finneknek, mikor a szovjet hadat üzent nekik, és az az érem többet jelentett a pusztá aranyánál. Így aztán nem lepott meg, mikor Budapest „felszabadulása” után egy orosz járóautó, egy angolul beszélő őrnaggyal együtt kutatott utánam. Feladtam magamat. Meglepetésemre nem letartóztatásom volt a céljuk, hanem az, hogy Molotov személyes parancsára biztonságos helyre vigyenek. Nem akartam feleségemet és nagy családját elhagyni azok között a nagyon veszedelmes viszonyok között, amik a fővárosban voltak, ezért visszautasítottam a csatlakozást hozzájuk. Így az egész családot biztonságos helyre szállították, engem és feleségemet pedig Malinowski marsall főhadiszállására vittek, ahol nagy gonddal és körültekintéssel új életre tápláltak minket.



Szent-Györgyi Albert Gusztáv svéd királytól átveszi az orosz Nobel-díjat. A király baloldalt Ingeborg hercegnő, jobbján öccse, Károly herceg áll

Forrás: Wikipedia

Később meghívtak Moszkvába, ahol két hónapot töltöttem el, és részt vettem az Akadémia százéves ünnepségén. Végezetül egy örmény kirándulást tettem. Magam azért mentem Moszkvába, mert azt reméltem, találkozhatok Sztálinnal. Azért törekedtem erre, hogy elmondjam, a Szovjet Hadsereg Magyarországon nagyon rosszul viselkedett. Szülővárosom közelében egy magyar ezred letette fegyverét, nem akarván harcolni Hitlerért. Az összes katonát bezsúfolták egy kis börtönbe, ahol tifusz tört ki és hamarosan elpusztultak. Budapesten az utcák végét szovjet katonák zárták le, és az összes fiatalabb egyént összeszűrték, személyazonossági irataikat elkobozták, azonosításuk lehetetlenné vált. Ily módon 30-40 ezer embert fogdostak össze, akiket aztán bezsúfoltak egy közeli táborba Ceglédre, ahol nem volt sem ételmezés, sem rendes higiénia. Dizentéria és tifusz

kezdté tizedelni a rabokat. Ordításuk messzire elhallatszott. A megmaradókat lepecsételt tehervagonokba zsúfolták, és senki sem tudta, hová vitték őket. Akkoriban nem sejtettük, hogy ezeket az embereket egyszerűen elvitték Oroszországba rabszolgának, földévezve ezzel az afrikai rabszolga-kereskedés legsötétebb napjait. Naivitásunkban és vágyainktól vezérelten igyekeztünk segítséget találni a szovjet atrocitásokra. Még az egyes szovjet katonák viselkedésére is segítségeket kerestünk. A háború bestialitása az embereket fenevaddá teszi.

Én azzal a reménnyel mentem Moszkvába, hogy elmondom Sztálinnak, mi folyik Magyarországon, és hogy mi magyarok barátokoznánk velük, de nem tudunk, hacsak meg nem szüntetik ezt az elnyomást. Kihallgatást kértem, mire a Külügyi Hivatalba vittek Mr. Dekanozovhoz, akinek az volt a dolga, hogy megtudja, mit akarok Sztálintól. Mr. Dekanozov magas beosztásban lehetett, mert később Berijával együtt végezték ki. Megkérdezte, mit akarok. Megmondtam neki. Reakciójára nem számítottam: elkezdett kiabálni. Ekkor megvilágosodott előttem, hogy azt, amiről azt hittem, hogy a helyi szovjet vezetők túlbuzgalma, Moszkvában tervezték meg.

Hazatérve még mindig azon dolgoztam, hogy valamiféle megértés jöjjön létre a szovjetekkel. Ha már muszáj együtt élnünk, jobb, ha megértjük egymást. Az oroszok nagyszerű népség, akiket nem lehet nem megszeretni, mihelyt jobban megismeri az ember őket. Arra is gondoltam, hogy legyen egy másik hivatásom is, nevezetesen hogy segítsek újjáteremteni a tönkretett magyar kultúrát, és megmentsem a vezető értelmiségieket az éhezéstől. Csak korlátolt számú embernek tudtam segíteni, ezért elkezdtem létesíteni egy Tudományos Akadémiát, amihez kiválasztottam 50-60 főt. Az Akadémia főként egy jól felszerelt ételkészítő boltból állt. Az akadémikusok bármit elvihettek onnan szükségletük szerint, ellenszolgáltatás nélkül. Egy barátom segített finanszírozni ezt. Ő abban is segített, hogy egy biokémiai kutatással foglalkozó új iskolát alapítsak. Ez nem volt könnyű, mert akkoriban egy burgonya beszerzésére ráment a teljes munkaidő, ugyanakkor, ha azt akartam, hogy munkatársaim dolgozzanak, etetnem kellett őket. Laboratóriumom úgy nézett ki, mint egy csirkeembrió nagy peteburokkal. Egy nagy konyhából állt, amit feleségem vezetett, és egy laboratóriumból, amit én.

Személy szerint nekem nem volt panaszom a szovjetekre, akik mindig a legmegkülönböztetettebb bánásmódban részesítettek. Az „Akadémia” felszereléséhez teherautókra volt szükségem, és barátommal, Zilahy Lajos íróval kértünk ilyeneket Vorosilov marsalltól, aki adott is. Ezekkel az autókkal utazási irodafélt szerveztünk. Abban az időben mindenki ki akart kerülni a fővárosból, de nem működött a tömegközlekedés. Ily módon magas árakat kérhettünk, ha embereket vidékre szállítottunk s a viteldíjból vidéken ételkészítést vásároltunk az Akadémia részére.

A személyes szívességek ellenére egyre nehezebbnek találtam a szovjet magatartás mentését, amit nem is értettem meg. Egy napon Svájcba mentem sielni egészségem helyreállítása céljából. Távollétemet a szovjet parancsnok arra használta ki, hogy megszabaduljon kapitalista barátomtól, aki a laboratóriumot és az Akadémiát pénzelte. Egész egyszerűen

elrabolták. Másnap a kommunista újság azt írta, hogy barátom pénzt lopott és elmenekült. A valóságról egyesek tájékoztattak, és minden befolyásomat latba vetettem, hogy barátomat kiszabadítsam. A hatóságok melléfogtak. Ha Magyarországon lettem volna, semmit sem tudtam volna tenni, de Svájcban, szabadlábban, fel tudtam hívni a világ figyelmét arra, hogy mik történnek Magyarországon, és ez Moszkvában rossz pont lett volna kommunista vezetőink számára. A miniszterelnöknek és a kommunista diktátornak küldött távirataim nem hagytak kétséget eltökéltségem felől. Barátomat elengedték, útlevelel látták el, hogy távozzon az országból, miután „túl sokat látott”. Nehogy egy második emberrablás áldozatául essen, feleségem autón elkísérte őt Svájcba, remélve, hogy a szovjet őt nem fogja bántani. Svájcban barátomtól tudtam meg, ami otthon soha nem derült volna ki számomra, hogy mi folyt a börtönfalak mögött. Ez olyan mélységes undorral töltött el, hogy képtelen voltam hazatérni. Nem látszott értelme annak, hogy hazatérve ellenálljak a szovjetnek, szívességüket elfogadni pedig lehetetlenné vált. Így úgy döntöttem, hogy nem térek haza. Végül Woods Hole-ban találtam a menedéket, ahol – az amerikai nagylelkűségnek hála – nem gátol semmi a munkában saját gyarlóságomon kívül.

*

A történetnek egyedüli, általános érdekessége az, hogy jól megvilágítja napjaink turbulens jellegét, és megmutatja a magam tudományos világa és a tudományelőtti környezet között fennálló, összeegyeztethetetlen ellentmondást. Visszanézve csalódás vesz erőt rajtam. Ebben a történetben kizárólag az tarthat közérdeklődésre számot, hogy eleven megvilágításba helyezi zűrzavaros korunkat s megmutatja a feloldhatatlan konfliktust az én tudományos világom és annak tudományelőtti környezete között.

Amikor visszatekintek, előtt a hiábavalóság érzése. Szembeszegültem Hitlerrel, egyetemeket és kutatóközpontokat építettem föl, évekig éltem ugrásra készen fenyegető erőszak árnyékában ahelyett, hogy kémcsövekkel bíbelődhettem volna, és mindezt miért? Hogy végül láthassam a világnak azt a részét, amelyért annyit dolgoztam, gyarmatként eltiporva, s az emberiséget a kihalás szélére kerülni. Az a gondolat, hogy eszméimért megölhetnek, sosem töltött el félelemmel. Volt idő, amikor szinte természetesnek tűnt. De az elcsüggeszt, hogy hiába áldoztam az életem és energiám, s meg kell kérdezzem magamtól, ahogy oly sok más tudós is teszi: van valami értelme a tudománynak? Nem kellene leállni a tudománnyal addig, míg az emberiségnek be nem nő a feje lágya, s képessé lesz arra, hogy megbirkózzon a tudomány létrehozta erővel az önpusztítás veszélye nélkül?

Bizonyos szempontból a kérdés értelmetlen, hiszen a tudomány fejlődése nem állítható meg. Az emberi kíváncsiság olthatatlan. A kérdés tehát inkább az, kínál-e kiutat a tudomány fejlődése? S erre a kérdésre határozott igen a válaszom. A bevezetőmben a tudomány két aspektusát is érintettem. azt, ahogy gondolkodik, valamint az általa létrehozott eszközöket. Korunk nagy veszélye, hogy a politika, hátrahagyva a tudományos gondolkodásmódot, elragadja az eszközöket. A tudomány teremtette erőket csak az őket létrehozó szemlélet képes kezelni. Ha tehát van kiút, az nem a tudomány betiltása, hanem az elterjesztése: hadd erősödjön egészen addig, míg megteremti saját világlrendjét. Ez ellen föl lehet hozni, hogy az emberi viszonyokat nem a gondolatok, hanem az erkölcsök uralják, s a tudománynak nincs köze az erkölcshez. Az erkölcs egyszerű előírások gyűjteménye, mely lehetővé teszi a közösségbenélést. Nincs inherens értelme. Nem sok teteje lenne azt mondani egy tigrisnek: „Ne ölj!”, vagy azt prédikálni egy egernek: „Ne lopj!” Ám az emberi társadalom nem létezhet ilyen szabályok nélkül. De vajon igaz-e, hogy a tudománynak nincs köze az erkölcshez? A tudomány nem több-e pusztá gondolkodásmódnál, eszközöknél, adathalmaznál, könyveknél? A tudomány nem valódi társulás? Szerintem az. Számomra a tudomány első sorban emberek közössége, olyan közösség, melynek nincsenek határai sem térben, sem időben. Én ilyen közösségben élek, melyben Lavoisier és Newton mindennapos társaim, s egy indiai vagy kínai tudós közelebb áll hozzám, mint a nekünk minden reggel szállító tejeseMBER. Ennek a társaságnak alapvető erkölcsi szabálya igen egyszerű: kölcsönös tisztelet, intellektuális tisztesség és jóakarát. Ezért aztán azt hiszem, hogy a tudománynak igenis megvan a maga erkölcsi törvénye, kínálkozó harmadik aspektusa, melyre egy új világlrendet építhetünk. A tudomány fölemelte az embert a bűzből és mocsokból, megszabadította az őt régebben megtizedelő bajoktól. A tudomány teszi lehetővé, hogy félelem nélkül hozzunk világra gyermekeket. Már megmutatta az emberhez méltó élet lehetőségét, s ennek reményét szertehintette, sokak előtt megcsillantotta. Tény, hogy az embert igen szerény helyre szorította vissza a Teremtésben, ám ugyanakkor miért ne törekedhetnénk a fölemelkedésre, vállalva a felelősséget saját sorsunkért? Miért húzzuk vissza egymást, továbbmérgezve a légkört magunk körül, s bizonyítva, hogy milyen könnyen elpusztítható az élet? A tudomány végtelen lehetőséget nyitott meg előttünk a terjeszkedésre, ha együttműködünk ahelyett, hogy jelentéktelen előnyöket ragadunk el egymás orra elől. A tudomány segít nekünk abban, hogy megértsük a Természetet és uralkodjunk rajta. Talán abban is segíteni fog, hogy magunkat is megértsük és magunkon is uralkodjunk, megteremtve ezzel az emberi lét magasztos új formáját, melynek gazdagságát és szépségét ma még a legélénkebb képzelet sem képes megálmodni.

Megjelent „A gyógyszerkutatás műszeres módszerei” című, a Magyar Kémikusok Egyesülete által kiadott könyv

Örömmel vettem kézbe a Sohár Pál által szerkesztett „A gyógyszerkutatás műszeres módszerei” című, 424 oldal terjedelmű könyvet. Hogy miért? Sohár professzor e területen való jártassága eleve minőséget ígér. Ráadásul, ha megnézzük az egyes fejezeteket és azok szerzőit akkor egyértelművé válik, hogy ez egy kiemelkedő igényességgel szerkesztett és megírt mű.

Fontosnak tartom felsorolni az egyes fejezetek címeit: Folyadékkromatográfia, Termikus analízis, Páztázó tűszondás módszerek, Tömegspektrometria, Egykristály-röntgendiffrakció, Atomabszorpciós spektrometria, Ultraibolya-látható (UV-VIS) spektroszkópia, Rezgési spektroszkópia, Közeli infravörös (NIR) spektroszkópia és NMR-spektroszkópia. Az egyes fejezetek fontossága természetesen nem azonos súlyú, de mindnek komoly jelentősége van a gyógyszerkutatásban.

A könyv szerzői gárdája szintén figyelemreméltó, számos tapasztalt szakember mellett sok fiatal kutató, akik kiváló szakértői tudományterületüknek, szintén helyet kapott a szerzők között. A szerzők alfabetikus listája: Bombicz Petra PhD vegyészmérnök, Drahos László PhD vegyész, Fábián László PhD vegyész, Fekete Jenő PhD vegyészmérnök, Fekete Szabolcs PhD vegyészmérnök, Gergely Szilveszter PhD biomérnök, Kálmán Alajos akadémikus vegyész, Kékedy-Nagy László DSc vegyész, Kormány Róbert vegyész, Kürti Jenő DSc fizikus, Ludányi Krisztina PhD vegyészmérnök, Madarász János PhD vegyészmérnök, Meszlényi Gábor PhD vegyészmérnök, Nagy Péter PhD fizikus, Pokol György DSc vegyészmérnök, Ritz Ferenc vegyészmérnök, Salgó András DSc vegyészmérnök, Sánta Zsuzsanna PhD vegyészmérnök, Sohár Pál akadémikus vegyészmérnök, Szakács Zoltán PhD vegyész,

Szántay Csaba, ifj., DSc vegyészmérnök, Tarczay György DSc vegyész, Vékey Károly DSc vegyész.

Remélem nem tűnik nagyon egyoldalúnak, ha két a szívemhez közelálló fejezetet emelek ki a könyvből. Az egyik az egykristály-röntgendiffrakció, melynek eredményei sok szintetikus szerves kémikus életét könnyítik meg. E részben a kristálypolimorfia jelentős hangsúlyt kap. Itt örömmel láttam a számomra is oly kedves ciklusos béta-aminosavak és béta-laktámok sokaságát a korábban megoldott szerkezetek között. Ezzel módomban van Bernáth Gábor professzor e területen kifejtett aktivitására is emlékezni.

A másik általam kiemelt fejezet, ami egy gyógyszerkutatás iránt érdeklődő szintetikus szerves kémikus számára nélkülözhetetlen, az NMR spektroszkópia. Nem véletlen, hogy ez a fejezet nagy terjedelmet kapott és az alapoktól kezdve, a készülék ismertetésén és az legfontosabb NMR mérési technikákon, az elválasztástechnikával kapcsolt NMR-ig tart.

Kinek tudnám ajánlani a könyvet? Mindenkinek, akit a szintetikus szerves kémia és a gyógyszerkutatás érdekel, egyetemi hallgatóktól kezdve PhD hallgatókon át a tapasztalt kutatókig. Úgy gondolom, hogy ez a könyv az oktatásban legalább annyira hasznosítható lehet, mint a gyógyszerkutatásban. A csak címükkel említett fejezetek is rengeteg fontos információt adnak és tágitják látókörmünket. Ha csak az NMR spektroszkópia fejezet lenne a könyvben, akkor is mindenkit bíztatnék a könyv megvételére és tanulmányozására. Persze a könyv ennél sokkal több: a szerkezetfelderítés különös varázsát adja, mely minden ipari és egyetemi szerves kémikust, gyógyszerkutatót ámulatba ejt.

Fülöp Ferenc,

Szeged, 2016. január 6.

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Nagy Tibor Zsigmond

A szerkesztőség címe:

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

telefon: 372-2910; fax: 372-2909; e-mail: mkf@para.chem.elte.hu

URL: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta

telefon: 201-6883; e-mail: androsits@mke.org.hu

URL: <http://www.mke.org.hu>

Internetes változat: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Nyomda:

Europrinting Kft., 1201 Budapest, Vágóhid u. 55.; telefon: 287-8495, 96; fax: 287-8497

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Előfizetési díj egy évre MKE tagoknak 1400,- forint, közületeknek 5000,- forint.

Közleményeink kivonatosan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

A folyóiratot az MTMT indexeli, és a REAL archiválja.

Index: 25.540

HU ISSN 1418-9933

